

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PLAZMA DALDIRMA İYON İMPLANTASYONU
(PIII) YÖNTEMİ İLE DEMİR DIŞI METALLERİN
NİTRÜLENMESİ**

Gökçe Mehmet GENÇER

Temmuz, 2010

İZMİR

**PLAZMA DALDIRMA İYON İMPLANTASYONU
(PIII) YÖNTEMİ İLE DEMİR DIŞI METALLERİN
NİTRÜLENMESİ**

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Makina Mühendisliği Bölümü, Konstrüksiyon – İmalat Anabilim Dalı

Gökçe Mehmet GENÇER

Temmuz, 2010

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

GÖKÇE MEHMET GENÇER, tarafından **PROF. DR. SÜLEYMAN KARADENİZ** yönetiminde hazırlanan “**PLAZMA DALDIRMA İYON İMPLANTASYONU (PIII) YÖNTEMİ İLE DEMİR DIŞI METALLERİN NİTRÜRLENMESİ**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Süleyman KARADENİZ

Yönetici

.....

Jüri Üyesi

.....

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmam süresince gerektiğinde tez çalışmam dahilinde ve gerektiğinde tez çalışmam haricinde yardımlarını ve değerli bilgilerini benden esirgemeyen, çalışma azmini ve hırsını örnek aldığım, değerli hocam, tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Süleyman KARADENİZ'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarım sırasında benden değerli bilgilerini ve samimi yardımlarını esirgemeyen değerli abim ve hocam Sayın Araş. Gör. Dr. Fatih KAHRAMAN'a teşekkür ederim.

Deney düzeneğinin hazırlanması sırasında yaptığı yardımlardan dolayı Sayın Mak. Tek. Faik SOYSAL'a ve tüm tez çalışmam boyunca verdiği destek ile arkadaşım Görkem TOPÇUOĞLU'na ve Murat YILDIRIM'a teşekkür ederim.

SEM analizlerinin yapılması sırasında yaptıkları yardımlardan dolayı hocam Sayın Doç.Dr. Bülent ONAY'a, SEM analizi için yardımını ve sabrını benden esirgemeyen Sayın Araş. Gör. Esra DOKUMACI'ya, benimle birlikte SEM analizlerini yapan Sayın Araş. Gör. Onur ERTUĞRUL'a, XRD analizleri sırasında desteklerinden dolayı Sayın Prof. Dr. Kazım ÖNEL'e ve XRD analizlerimi yapan Sayın Araş. Gör. Işıl BİRLİK'e teşekkür ederim.

Tüm öğrenim hayatım süresince olduğu gibi lisansüstü öğrenimim süresince de maddi ve manevi desteklerini benden bir an olsun esirgemeyen, tecrübelerine sürekli ihtiyaç duyduğum annem ve babama ve varlığı ile bana güç veren kardeşime teşekkürlerimi sunarım.

Gökçe Mehmet GENÇER

NITRIDING OF NONFERROUS METALS BY PLASMA IMMERSION ION IMPLANTATION (PIII) METHOD

ABSTRACT

Plasma immersion ion implantation that is developed in order to modify the mechanical and chemical surface properties of metals like conventional beam line ion implantation, use energetic particles (ions) which is implanted the near surface of materials. In PIII, sample is immersed to plasma and exposed to negative high pulsed voltages. Ions (generally N₂ ions) are implanted to sample surface by accelerating ions through the electrical field. One of the most important advantages of PIII is the simultaneously implantation at all sides of sample (except the surface of sample that is in contact with substrate holder) without manipulation of sample and ion beam.

Due to the excellent properties of titanium and its alloys nowadays they are used many industries and commonly used in medical industry especially being the prosthesis material. Ti6Al4V alloy hasn't common usage in mechanical engineering because of having weak surface hardness and wear resistance. In this thesis, the scanning electron microscope (SEM), X-Ray diffraction (XRD) and microstructure analysis and wear behavior of surface and sub-surface layers of Ti6Al4V alloy that are treated by PIII method in N₂ plasma, are done.

In consequence of the XRD analysis, it is determined that developing of δ -TiN and ϵ -Ti₂N which is increasing directly proportional with temperature and process time at the surface of Ti6Al4V alloy. These layers are supported by SEM analysis and microstructure pictures. It is determined that the thickest layer develop in 12th experiment group which has maximum process temperature. In consequence of wear test done by pin-on disk wear machine, it is confirmed that increasing frequency and pulse time of PIII process improves wear resistance of Ti6Al4V alloy.

Key words: Plasma immersion ion implantation, Ti6Al4V nitriding, Surface modification, Plasma, Nitrogen PIII process

PLAZMA DALDIRMA İYON İMPLANTASYON (PIII) YÖNTEMİ İLE DEMİR DIŞI METALLERİN NİTRÜLENMESİ

ÖZ

Plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII), metallerin mekanik ve kimyasal yüzey özelliklerini modifiye etmek için geliştirilmiş, konvansiyonel ışın huzmesi iyon implantasyonu gibi, malzemelerin yüzeye yakın bölgesine aşılınmış enerji yüklü iyonları kullanır. PIII'da numune plazma ile sarılır ve negatif yüksek gerilim darbelerine maruz bırakılır. Elektrik alanı boyunca iyonlar (çoğunlukla azot iyonları), ivmelendirilerek numune yüzeyine aşılırlar. PIII işleminin sağladığı en büyük kolaylıklardan biri, iyon ışınını ve numuneyi elle hareket ettirmeye gerek kalmadan aşılamanın numunenin her tarafında (numune tutucu ile temas eden kısmı hariç) eş zamanlı olarak gerçekleşmesidir.

Yapılan bu çalışmada sahip olduğu özellikler nedeniyle son yıllarda pek çok alanda ve özellikle de protez malzemesi olması nedeniyle sağlık endüstrisinde yaygın olarak kullanılan ancak zayıf yüzey sertliği ve aşınma direncinden dolayı makina mühendisliğindeki kullanımları düşük olan Ti6Al4V alaşımının PIII yöntemi ile azot plazması içerisinde işlem görmüş yüzey ve yüzey altı tabakaların taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını difraksiyonu analizleri (XRD) yapılmış, yüzeyde gelişen tabakaların mikroyapıları ve aşınma davranışları incelenmiştir.

XRD analizi sonucunda Ti6Al4V alaşımının yüzeyinde sıcaklık ve işlem süresiyle doğru orantılı olarak artan δ -TiN ve ϵ -Ti₂N tabakalarının oluştuğu tespit edilmiş bu tabakalar SEM analizleri ve mikroyapı resimleri tarafından da desteklenmiştir. Bu çalışmada oluşan en kalın tabakanın işlem sıcaklığının en fazla yükseldiği 12. deney grubunda olduğu görülmüştür. Pin-on disk aşınma cihazında yapılan aşınma testi sonucunda, PIII işleminde frekans ve darbe süresinin arttırılmasının aşınma direncini arttırdığı saptanmıştır.

Anahtar sözcükler: Plazma daldırma iyon implantasyonu, Ti6Al4V nitrüleme, Yüzey modifikasyonu, Plazma, Azotla PIII işlemi

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ABSTRACT	iv
ÖZ	v
BÖLÜM BİR – GİRİŞ	1
1.1 Giriş	1
1.2 Titanyum Nitrürleme İle İlgili Literatür Araştırması	3
BÖLÜM İKİ – PLAZMA VE PLAZMANIN ELDE EDİLMESİ.....	9
2.1 Plazma.....	9
2.2 Plazmanın Elde Edilmesi	14
2.2.1 Elektrik Boşalma Mekanizması	14
2.2.2 Parlak Boşalma (Glow Discharge).....	15
2.2.3 Plazma Çeşitleri	16
BÖLÜM ÜÇ – PLAZMA İLE YÜZEY İŞLEMLERİ.....	17
3.1 Yüzey Mühendisliği	17
3.2 Yüzey İşlemleri	23
3.2.1 Plazma İle Borlama	23
3.2.2 Plazma İle Nitrokarbürleme.....	24
3.2.3 Plazma İle Karbürleme	25

3.2.4 Plazma Nitrürleme (İyonitrürasyon)	25
3.2.4.1 Plazma Nitrürlemenin Mekanizması	25
3.2.4.2 Plazma Nitrürlemenin Avantajları.....	27
3.2.4.3 Plazma Nitrürleme Yöntemi Ekipmanları.....	29
3.2.5 İyon İmplantasyonu (İyon Aşılama)	31
3.2.5.1 İyon İmplantasyonunun Metalurjik Etkileri.....	33
3.2.5.2 İyon İmplantasyonunun Diğer Yöntemlerden Farkları.....	34
3.2.5.3 İyon İmplantasyonunun Avantaj ve Dezavantajları	35
3.2.6 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu (Plazma Daldırma İyon Aşılama)	36
3.2.6.1 Geleneksel İyon İmplantasyonu İle Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Karşılaştırılması	42
3.2.6.2 Plazma Nitrürleme İle Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Karşılaştırılması	44
3.2.6.3 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu'nun Avantajları	46
3.2.6.4 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Dezavantajları	47
3.2.6.5 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Uygulama Alanları	47

BÖLÜM DÖRT – TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ ÖZELLİKLERİ50

4.1 Giriş	50
4.2 Genel Özellikleri	51
4.3 Ticari Saf Titanyum.....	54
4.4 Titanyum Alaşımlarının Sınıflandırılması	56
4.4.1 α -Ti Alaşımları.....	58
4.4.2 Süper α Alaşımları (α 'ya Yakın Alaşımlar)	59
4.4.3 $\alpha+\beta$ Titanyum Alaşımları	60

4.4.4 β Titanyum Alaşımları	65
4.5 Titanyum Alaşımlarının Özellikleri	66
4.5.1 Titanyumun Yüzey Özellikleri	67
4.6 Titanyum Ve Alaşımlarının Uygulama Alanları	68
4.7 Titanyumun Biyouyumluluk Özellikleri.....	70
4.7.1 Korozyon Ve Yüzey Reaksiyonu.....	70
4.7.2 Protein Ve Hücreler İle Etkileşim.....	71
4.7.3 Kemikte İyileşme	71
4.8 Ti6Al4V Alaşımı.....	72
BÖLÜM BEŞ – DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	75
5.1 Çalışmada Kullanılan Malzeme Özellikleri.....	75
5.2 Numunelerin Hazırlanması	75
5.3 Deney Parametreleri	75
5.4 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu İşleminin Uygulanışı	87
5.5 Metalografik Muayene.....	89
5.6 XRD (X Işıını Difraksiyonu) Çalışması	89
5.7 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) İle İnceleme Ve Tabaka Kalınlıklarının Ölçümü	90
5.8 Aşınma Deneyi.....	90
BÖLÜM ALTI – DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME.....	92
6.1 XRD (X – Işıını Difraksiyonu) Analizi	92
6.2 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi	99
6.3 Mikroyapının İncelenmesi	100

6.4 Aşınma Deneyi.....	100
BÖLÜM YEDİ – SONUÇLAR.....	108
7.1 Sonuçlar	108
KAYNAKLAR.....	111

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Giriş

Günümüzde insanlığın iki büyük sorunu mevcuttur. Bunlardan birincisi hammadde, diğeri enerji sorunudur ki, her ikisi de evrende sınırlıdır. Enerji sorununu hammadde içinde görmek mümkündür. Yani hammadde varsa genelde enerji de vardır. Sonuçta sorun hammadde sorununa indirgenmektedir. Bilim dünyası hammadde sorununa çözüm olarak bulunacak yeni yöntemlerle, daha az hammaddeden daha fazla yararlanmayı önermektedir. Bu da ancak mevcut hammaddelerden yeni ve daha yararlı maddeler üretmek veya üretilen maddelerin özelliklerini iyileştirmekle mümkün olabilecektir (Epik, Sever ve Karadeniz, 2004).

Malzemelerin uygulamada, hem dinamik yükleri karşılayabilmek için sünek bir içyapıya hem de sertliği, yorulma ve aşınma dayanımı yüksek, korozyon direnci iyi bir dış yüzeye sahip olması istendiğinde yüzey sertleştirme işlemleri uygulanır. Uygulanan bu yüzey işlemleri, yüzeyde yeni bir tabaka oluşturan ve tabaka oluşturmayan işlemler olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Yüzeyde yeni bir tabaka oluşturan bu işlemlere ince filmler, kaplamalar veya kaynaklı üst tabakalar (sert kaplamalar) girmektedir. Yüzeyde tabaka oluşturmadan, yüzey modifikasyonu sağlayan işlemlere ise, karbon, azot ve bor gibi sertleştirici elementleri kullanarak yüzeylerin kimyasal kompozisyonunun değiştirilmesini amaçlayan difüzyon yöntemleri girer. Bir parçanın yüzeyden içeriye doğru etkili bir şekilde sertliğini artırmak için, genellikle difüzyon teknikleri tercih edilir. Difüzyon yöntemleri de kendi içinde mikroyapısal, kimyasal difüzyon ve iyon implantasyonu olmak üzere üç grupta incelenebilir. İlk iki işlem çoğunlukla demir esaslı malzemelere uygulanır. Mikroyapısal difüzyonda, malzeme yüzeyinin mikroyapısı değişirken, malzemenin iç kısımlarında herhangi bir değişim olmamaktadır. Kimyasal difüzyonda, hem yüzeyin mikroyapısı hem de kompozisyonu değişmektedir. İyon aşılama, katı metaller üzerine iyon bombardımanı yaparak, katı metal içine iyon enjekte edilir (aşılır),

yani iyon implantasyonu yapılır. Pratikte çeşitli iyon implantasyon yöntemleri mevcut olup, bunların hepsinde atomlara dışarıdan enerji vererek, onları iyonize etmek suretiyle oluşturulan iyonlar elektrik ve magnetik alan kuvvetleri ile yönlendirilip, hızlandırılarak, katı metaller üzerine bombardıman edilir. Buradaki iyonizasyon işlemi genellikle plazma ortamında, plazma enerjisi sayesinde gerçekleştirilmektedir.

Malzeme yüzeyine yapılan iyon implantasyonu ve plazma nitrürleme (iyonitrürasyon) gibi yüzey işlemlerinin melez olan plazma daldırma iyon implantasyonu da modern yüzey kalitesi geliştirme yöntemlerinden biridir. Plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII) ile plazma özelliklerinden yararlanarak metallerin yüzey kaliteleri, özellikle aşınma dirençleri arttırılmaktadır. Bu sayede yüzeyleri aşınmaya dayanıklı, uzun ömürlü makine parçaları elde edilmektedir. Sonuçta hem malzemedan hem de maliyetten tasarruf edilerek relatif olarak hem ucuz hem de kaliteli mamuller elde edilmektedir. Üretimdeki hedef de zaten budur.

İyon implantasyonu bir elementin, diğer bir malzemenin yüzey bölgelerinin içine sokulması olup, malzemenin en dış tabakalarının bileşimini ve özelliklerini değiştirmek amacıyla uygulanan bir yöntemdir. Plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII, PI^3) yöntemi ise, geleneksel ışın-hattı implantasyonunun görüşü dışında kalan, çizgi sınırlamalarını aşmak için ve düzlemsel olmayan parçaların iyon ışın işlemleri için yüksek gerilimli darbeli doğru akım ya da saf doğru akım uygulanmasıyla hızlandırılmış iyonların plazmadan çıkartıldığı ve aşılamanın yapılabilmesi için bu iyonların uygun bir numune içine hedeflendiği bir yüzey modifikasyon tekniğidir. Literatürde, Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu (PIII veya PI^3), Plazma Ortamında İyon İmplantasyonu yöntemi, Plazma Kaynak İyon İmplantasyonu (PSII), Plazma Bazlı İyon İmplantasyonu (PBII), Plazma İyon İmplantasyonu (PII) veya Plazma Daldırma İmplantasyonu (PII) ve Plazma İmplantasyonu (PI veya π -tekniki) gibi değişik terimler ile ifade edilmektedir.

Plazma daldırma iyon implantasyonunda (PIII) implantasyon (aşılama) derinliği çok ince olmasına rağmen; malzemelerin aşınma, sürtünme ve korozyon dirençlerinde çok büyük iyileşmeler görülmüştür. Plazma daldırma iyon

implantasyonu yöntemi, yarı-iletken malzemeleri işlemek için geliştirilmiş olmakla beraber günümüzde metallerin ve alaşımların yüzeylerini işlemekte kullanılmaktadır.

PIII (plazma daldırma iyon implantasyonu) için gerekli plazma çeşitli plazma kaynakları (İndüktif bağlı RF plazma kaynakları, Kapasitif bağlı plazma kaynakları, Mikrodalga plazma kaynakları, Uzaktan gaz plazma kaynakları, Katodik ark Metal Plazma Kaynakları ve diğerleri) ile vakum çemberi içinde oluşturulur.

1.2 Titanyum Nitrürleme İle İlgili Literatür Araştırması

Titanyum ve titanyum alaşımlarının çok cazip özelliklere sahip olması çoğu endüstride onların kullanılmasını olanaklı kılar. Onların bazı avantajları: mükemmel korozyon direnci, hafiflik ve güçlü yapıya izin veren düşük yoğunluğun verdiği yüksek kendine özgü mukavemet-ağırlık oranı; yüksek sıcaklık dayanım kabiliyeti ve bazı koşullar altında sıfır altı sıcaklık uygulamalarında çalışabilme özelliğidir (Zhecheva, Shaa, Malinov, Long, 2005).

Titanyum alaşımlarının kullanımı, onların iyi mekanik ve kimyasal özellikleri ve düşük yoğunluğuna rağmen, kötü aşınma direncinden dolayı sınırlıdır. Titanyum ve alaşımlarının kötü tribolojik özellikleri iki faktöre bağlanmaktadır. Bunlardan birincisi düşük işlem sertleşmesi ve plastik kesmeye karşı düşük direnç; Bundan dolayı, aşınma direnci zayıftır. İkinci ise sürtünme ile meydana gelen yüksek sıcaklıklar nedeniyle kuru kayma durumunda, oluşan yüzey oksitleri ile kötü aşınma direncine sahip olmasıdır. Bu oksit kolayca kırılma, dökülme olarak ortadan kalkmakta ve aşınmaya karşı yüzey altı tabakaları korumasız kalmaktadır (Molinari, Straffelini, Tesi, Bacci, Pradelli, 1997).

Genelde bütün bilinen yüzey mühendisliği teknolojileri titanyum ve alaşımlarına uygulanabilir. Ancak burada bazı özellikleri göz önünde tutmak gereklidir. Birincisi ticari kullanışlı titanyum alaşımlarında yüzeyin kompozisyonunu değiştirmeksizin herhangi bir yüzey mühendisliği teknolojisi ile önemli bir sertleştirme elde edilemez. Burada ısıl sertleştirme işlemlerinin çoğu etkisiz olmaktadır. İkincisi Titanyum ve titanyum alaşımları kimyasal olarak aktiftir ve kolaylıkla birçok ara yer element ile reaksiyona girer (özellikle oksijenle); Böylece, bütün yüzey işlemlerinin vakum içerisinde yapılması veya asal gaz korumasında yapılması gerekir. Üçüncüsü

titanyum alaşımları çoğu difüzyon esaslı yüzey işlemlerinde elementlerin hepsi ile değişik sıcaklıklarda reaksiyona girer. Titanyum ve titanyum alaşımlarının mekanik özelliklerini geliştirmede, değişik termokimyasal işlemler uygulanabilir (Zhecheva ve diğerleri, 2005).

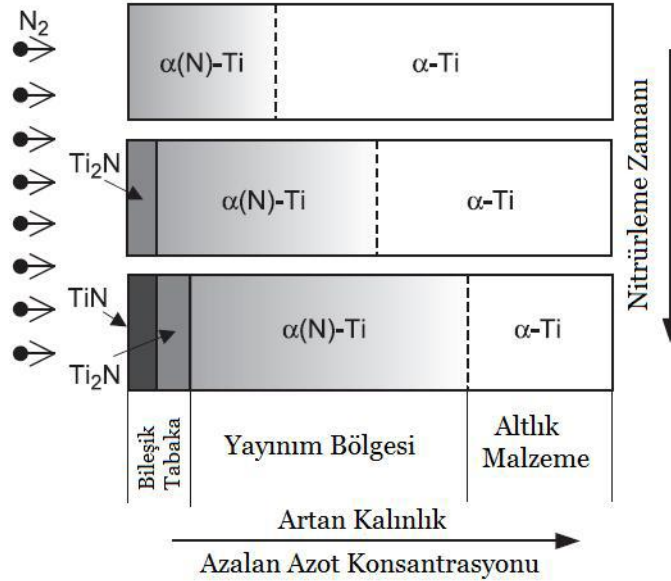
Titanyum sergilediği; nontoksik yapısı, anti magnetik özelliği, hafif olması, mekanik özelliklerinin iyi oluşu, rahatlıkla küçük boyutlu ürünlerin üretilebilir olması, biyouyumluluğunun yüksek olması, korozyona karşı direncinin yüksek olması ve elastiklik modülünün özellikle implant uygulamaları için kemiğinkine çok yakın olması gibi sebeplerle biyomedikal uygulamalarda, uçak-uzay sanayinde, kimya sanayi gibi birçok korozif çevrede kullanılmaktadır (Zhecheva ve diğerleri, 2005; Niinomi, 2008).

Aşınma direnci düşük olan titanyum alaşımlarının yüzeyinde termokimyasal işlemlerle sert bir tabaka oluşturulabilir. Titanyum alaşımlarının yüzey özelliklerini geliştirmek için kullanılan iyon implantasyonundaki esas düşünce, karbon veya azot iyonlarından herhangi birinin vasıtası ile yüzeyde karbür veya nitrür oluşmasını sağlamaktır. Bu elementlerden azot, sertleştirme ve mukavemetlendirme kabiliyeti en iyi olanıdır.

Titanyum ve alaşımlarının yüzey özelliklerini gaz nitrürleme, plazma nitrürleme, yüzey lazer işlemleri, iyon implantasyonu, plazma daldırma iyon implantasyonu gibi değişik yüzey mühendisliği yöntemleri ile geliştirmek mümkündür. Titanyum ve titanyum alaşımlarına plazma nitrürleme işlemi uygulanarak yüzeyde sert nitrür fazları ($TiN+Ti_2N$) bulunan bileşik tabaka ve yayılım (difüzyon) tabakası oluşması sağlanır. Yüzeyde oluşturulan bileşik tabaka ($TiN+Ti_2N$) malzemenin farklı uygulama alanlarında yüzeyi iyileştirip istenilen özelliklerin kazandırılmasını sağlayan bir tabakadır (Zhecheva ve diğerleri, 2005, 2006; Niinomi, 2008; Sonoda, 2006).

Çoğu $\alpha+\beta$ alaşımı gibi Ti_6Al_4V alaşımı da mükemmel mekanik özelliklere, iyi korozyon direncine, yüksek plastisiteye yani iyi derecede şekillendirilebilirliğine sahiptir ve bu nedenle medikal alanda en fazla kullanılan alaşımlardan birisidir (Sonoda, 2006).

Şekil 1.1’de şematik olarak gösterildiği gibi plazma iyon nitrüleme işlemi sonucunda titanyum ve alaşımlarının yüzeyinde iki tabakanın oluştuğu görülür. Bunlardan malzemenin çekirdeğinden yüzeye doğru ilk oluşan tabaka $\alpha(N)$ -Ti yayılım (difüzyon) tabakası olup onun üzerine azot konsantrasyonunun artışı ile gelişen TiN ve Ti_2N fazlarından oluşan bileşik tabakadır (Zhecheva ve diğerleri, 2005).

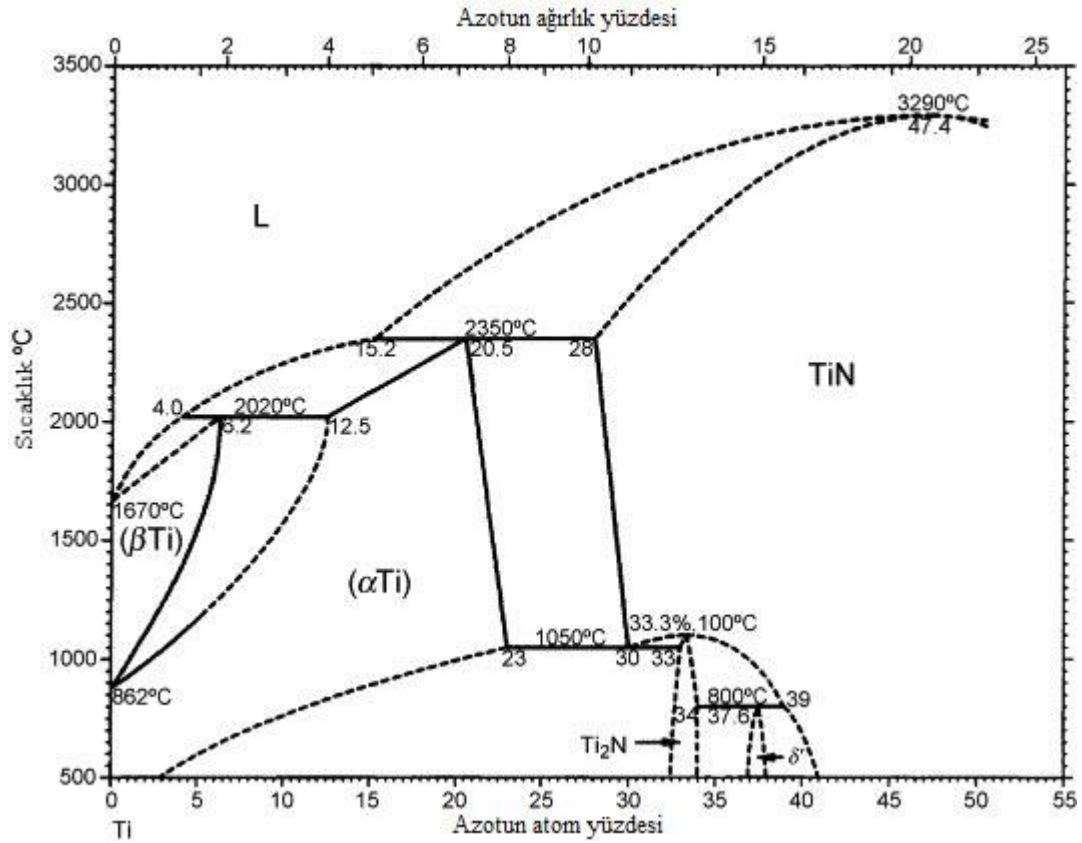


Şekil 1.1 Titanyumun nitrülenmesi sürecinde yüzeyde tabakaların oluşumunun şematik gösterimi (Zhecheva, 2005)

Bileşik tabakanın sertlik değeri genelde titanyum nitrür içeren faz kompozisyonu yüzünden çok yüksektir ve sertlik, doymamış çekirdek içinde matrisin ana mikrosertliğine uzanan difüzyon bölgesi boyunca düşmektedir (Zhecheva ve diğerleri, 2005).

Nitrülenmiş titanyum parçaların aşınma direncini geliştirmek üzere yapılan çalışmalarda uygun netice verecek şekilde değerler sağlanmıştır. Bu çalışmalarda aşınmaya karşı esas görevi sert nitrür tabakaların sağladığı ortaya konmuştur. TiN tabakası çok sert olmasına rağmen, çok ince bir tabakadır. Hem yüksek yük ve hem

de yüksek hız bulunan sürtünmelerde nitrür tabakasında mikro parçalanmalar meydana gelebilir (Bacci, Borgioli, Galvanetto, Galliano ve Tesi, 2000).

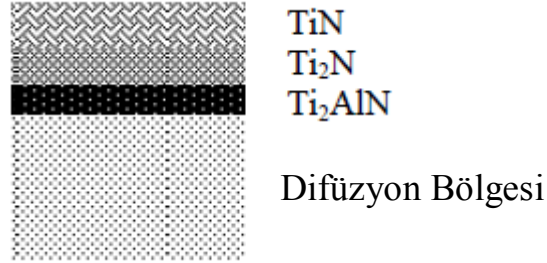


Şekil 1.2 Ti-N ikili denge diyagramı

İçindeki alaşım elementlerinden dolayı titanyum plazma nitrürleme yöntemleri için uygun malzemelerdir. Titanyum ve alaşımlarının yüzeyine birçok yüzey mühendisliği yöntemi (plazma nitrürleme, iyon implantasyonu, lazer işlemi vb.) uygulanabilir. İçerisinde alüminyum, krom, molibden, vanadyum ve tungsten gibi alaşım elementleri bulunduran titanyum alaşımları plazma nitrürleme işlemleri için uygundur. Yüzey sertleştirmede önemli rol oynayan bu elementler azota karşı yüksek bir afiniteye sahiptir (Yılbaş ve arkadaşları, 1996).

Nitrürleme sonucu ticari safiyette titanyumun ve Ti6Al4V alaşımının yüzeylerinde oluşan tabaka kompozisyonu bazı farklılıklar göstermektedir. Nitrürleme sonucunda Ti6Al4V alaşımında alaşım elementi olarak bulunan

alüminyum, Ti_2N ve difüzyon tabakası arasında ayırım tabakası Ti_2AlN olarak nitelendirilen bir tabaka oluşturmaktadır (Lakshmi, Arivuoli ve Ganguli, 2002).



Şekil 1.3 Ti₂AlN tabakası

Şekil 1.3’de şematik olarak gösterilen bu tabaka Ti6Al4V alaşımı içene doğru azotun difüzyonunu engeller ve yayılım (difüzyon) tabakasının kalınlığına etki etmeden bileşik tabakanın büyümesini azaltır. Yüksek sıcaklıkta yapılan nitrürlemede, saf titanyumun yüzey sertliği, oluşacak daha geniş bileşik tabakadan dolayı Ti-6Al-4V alaşımına göre daha yüksek olacaktır (Chen ve Jaung, 1997).

$1,3 \cdot 10^{-3}$ mbar işlem basıncında yapılan, numune tutucuya uygulanan 12 kV genliğinde yüksek gerilim darbeleri ile darbe uzunluğu 50 μ s ve darbe tekrar miktarı 300 Hz olan, PIII işleminin Ti6Al4V (TAV) alaşımına azot gazı kullanılarak uygulandığı çalışmada TAV numunelerinin yüzeylerine biriken azot miktarının etkilerini karşılaştırmak için numuneler 30, 45, 60, 90 ve 120 dakika iyileştirmeye maruz kalmıştır. Yapılan çalışma sonucunda 60 dakika azotla PIII işlemine maruz kalan numunenin azot tutulumunda artış, ancak 90 dakika PIII işlemine maruz kalan numune için yüzeydeki saçılma nedeniyle tutulan miktarda bir azalma olduğu bulunmuştur. Bunun yanı sıra PIII işlemi süresince oluşan oksijen ve karbon zengini tabakanın azotun TAV alaşımı içine daha fazla implantasyonunu engellediği tahmin edilmiştir. Yapılan çalışmada PIII’e maruz kalma süresi 30 dakikadan 120 dakikaya arttırıldığında, implante edilen tabakaların sertliklerinde belirgin bir artış ve 45 dakikalık azot PIII iyileştirmesi sonucunda elde edilen TAV yüzeyinin, işlem görmemiş numuneye göre, sürtünme katsayısında 1/3 ‘lük azalma olduğu tespit edilmiştir (Ueda ve diğerleri, 2003).

İlk basıncın 10^{-5} mbar ve işlem basıncının $5 \cdot 10^{-3}$ mbar olduğu ve $15 \mu\text{s}$ 'lik darbe süreli, -45 kV 'luk yüksek gerilim darbeleri bir azot gazı PIII işlemi ile 50 ve 400 Hz arasında değiştirilen darbe tekrarlanma miktarlarının ve farklı işlem sürelerinin TAV alaşımı üzerine etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada, TiN oluşumunun $7 \cdot 10^{16}$ at cm^{-2} 'den fazla darbe miktarlarında gözle görünür hale geldiği bulunmuştur. Tabaka kalınlığının azot miktarı ile arttığı ve tane sınırlarında artan genişleme olduğu tespit edilmiştir. 50 Hz'de işlem görmüş numuneler için hata zengini bölgenin TiN tabakasının altında olduğu, ancak 400 Hz'lik PIII işleminde bu hataların yüksek işlem sıcaklıkları nedeniyle tavrıldığı bulunmuştur (farklı güç girişleri nedeniyle sıcaklığın 200 ile $450 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında değiştiği görülmüştür) (Rinner, Volz, Ensinger, Assmann ve Rauschenbach, 1998).

Ueda ve arkadaşları Ti6Al4V alaşımı üzerine yaptıkları PIII çalışmasında, iyileştirme zamanının etkisi, numune sıcaklığı, termal difüzyon ve plazma potansiyeli gibi diğer önemli faktörlerin iyon implantasyonu üzerine etkilerini ve malzeme geliştirme sonuçları araştırılmışlardır. Çalışmada işlem basıncı $6 \cdot 10^{-4}$ mbar, darbe tekrar sayısı (frekans) 400 Hz, darbe uzunluğu $40 \mu\text{s}$ ve yüksek gerilim darbeleri 5 kV olarak belirlenmiş ve PIII işlemleri 30, 90, 120, 150 dakika boyunca numunelere uygulanmıştır. $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen tüm deneyler sonucunda sürenin artışıyla implante edilen azotta artış, dolayısıyla difüzyon tabakasında büyüme gözlemlenmiştir. Buna ek olarak düşük plazma potansiyeli ile yapılan PIII işleminde Ti_2N tabakasının, yüksek plazma potansiyeli ile yapılan PIII işleme göre daha kalın olduğu X-ışını difraksiyonu ile tespit edilmiştir.

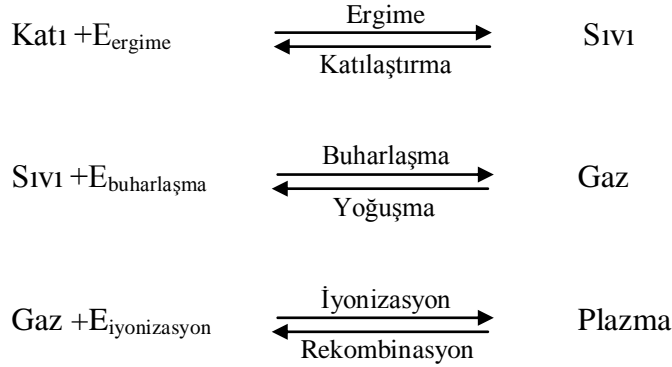
$550 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de çeşitli işlem süreleriyle yapılan çalışmada ise plazma potansiyelinin PIII'da implantasyona olan etkisi araştırılmıştır. Düşük plazma potansiyelinde ve yüksek sıcaklıkta difüzyon tabakasının büyüdüğü tespit edilmişlerdir (Silva, Ueda, Pichon, Reuther ve Lepienski, 2007)

BÖLÜM İKİ

PLAZMA VE PLAZMANIN ELDE EDİLMESİ

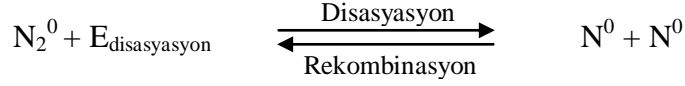
2.1 Plazma

Endüstride maddenin kendine has özellikleri olan katı, sıvı, gaz ve plazma halleri (konumları) olmak üzere dört hali ile karşılaşılır ve bu dört hali kullanılır. Maddenin bu dört halinin enerji konumları ve dolayısıyla özellikleri farklıdır. Maddenin katı haline ergitme enerjisi verilirse sıvı, sıvı haline buharlaştırma enerjisi verilirse gaz, gaz haline de iyonizasyon enerjisi verilirse madde plazma haline geçer. Verilen bu enerjiler geri alınırsa madde eski hallerine sırasıyla geri döner. Bu durumu şu şekilde formüle edebiliriz (Karadeniz, 1990).



Moleküller ve atomlar maddelerin farklı enerji konumlarına tekabül eden (karşılık gelen) halleridir. Dolayısıyla bunları da birinden diğerine geçirmek mümkündür. Yani bir moleküle, toplam olarak o moleküle özgü disosiyasyon enerjisi kadar bir enerji verilirse o molekül atomlarına ayrılır, verilen bu enerji geri alınırsa atomlar tekrar birleşip molekül oluştururlar. Yani olay tersinirdir (geri dönüşlüdür). Moleküllerin atomlarına ayrılmasına disosiyasyon adı verilirken, atomların birleşerek molekül oluşturmaya genel anlamda rekombinasyon (tekrar kombine olma= tekrar birleşme) denir (Kahraman, 2008).

Azot gazı örnek olarak verilecek olursa, olayın formülasyonu şu şekilde verilebilir:



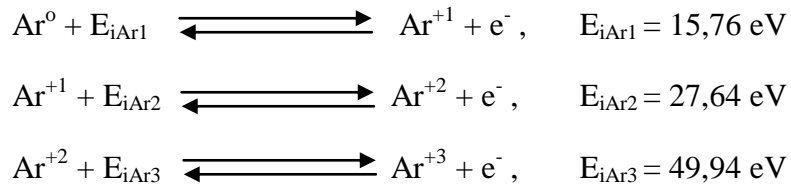
Buradaki sıfır üst indisleri molekül ve atomların nötral molekül ve nötral atom olduğunu belirtmektedir. Bir molekül veya bir atomda artı yük sayısı (proton sayısı) eksi yük sayısına (elektron sayısına) eşitse, o molekül veya atoma nötral molekül veya nötral atom adı verilir. Nötral atom veya moleküller dışa karşı elektriki olarak nötrdürler ve dışa karşı bir elektriki (elektrik ve manyetik) etki göstermezler (uygulamazlar).

Nötral bir atoma, dışardan o atoma özgü iyonizasyon enerjisi kadar bir enerji verilirse, o atomdan bir elektron (atomun en dışındaki elektron) atomu terk eder. Bu olaya iyonizasyon, bir elektronunu kaybetmiş atoma da iyon denir. Çünkü bir elektronunu kaybeden bir atom, içerde bir artı yük fazlasına sahip olur, yani bir pozitif yüklü hale gelir. Atoma dışarıdan enerji verilmeye devam edilip, yeterli enerji verilirse atomdan tüm elektronlar kopartılıp uzaklaştırılabilirler ve hatta daha ileri kademedede atomun çekirdeği parçalanabilir. Atomdan ne kadar adet elektron çıkarılırsa (kopartılırsa), atom (yani pozitif yüklü hale gelen atom = iyon) o kadar adet fazla pozitif yüke sahip olur ve o kadar adet pozitif yüklü hale gelir.

Bir atomun çekirdeği çevresindeki her elektron, toplam olarak [mevcut iç enerjisi + dıştan (elektrona=atoma) verilen enerji] o atoma özgü sabit bir eşik enerjisi (elektronun atomdan kopma enerjisi) kadar bir enerjiye sahip olunca atomu terk eder. Ancak iyonizasyon sırasında elektronların atomu terk etmesi, en dıştan içe doğru sırayla olur. Atomun çekirdeğinden daha uzak konumda bulunan elektronlarının atomdan kopartılması, çekirdeğe daha yakın olanlara göre daha kolaydır. Yani daha dıştaki (çekirdeğe daha uzak) elektronlar dışardan (atoma) daha az enerji verilerek atomdan (daha kolay) kopartılabilirler. Dıştan verilen en az enerjiyle atomun en dışındaki (çekirdeğinden en uzaktaki) elektron, en fazla enerji ile de atomun en içindeki (çekirdeğine en yakın) elektron atomdan kopartılabilir. Bu durumu kavrayabilmek için atom çekirdeği çevresinde bulunan elektronların buldukları

konumlarda sahip oldukları iç enerjilerin (enerji konumlarının) bilinmesi gerekmektedir.

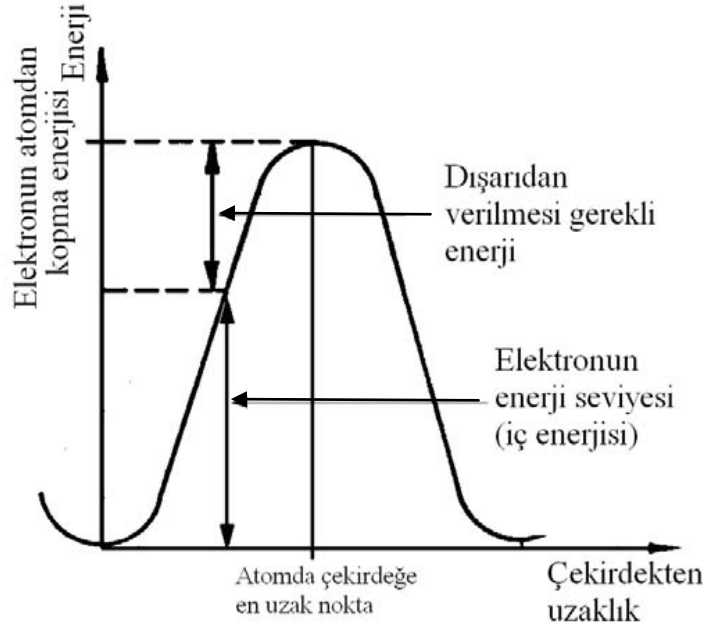
Bir atomun çekirdeği çevresinde dönen elektronlar, çekirdekten farklı uzaklıklardaki yörüngeler üzerinde bulunmaktadır ve buldukları yörüngelere bağlı olarak elektronların sahip oldukları mevcut iç enerjileri farklıdır. Elektronların mevcut iç enerjileri çekirdekten uzaklaştıkça artar. Bir atomdan bir elektronun koparılabilmesi için o elektronun bulunduğu konum gereği sahip olduğu iç enerji ile dışarıdan verilecek enerjinin toplamı o atoma özgü sabit bir eşik enerjiye ulaşması gerekir. Bu nedenle atom çekirdeğine daha uzak olan elektronların iç enerjileri, çekirdeğe yakın olanlara göre daha fazla olduğundan, atomdaki her elektron için sabit olan eşik (kopma) enerjisine ulaşmak ve daha uzaktaki elektronu atomdan koparabilmek için dışarıdan daha az enerji vermek gerekmektedir ve bu nedenle bu elektronlar atomdan daha kolay koparılabilirler Şekil 2.1. Bu durum Argon atomu üzerinde şu şekilde formüle edilebilir (Karadeniz, 2008).



Burada $E_{i\text{Ar}1} < E_{i\text{Ar}2} < E_{i\text{Ar}3}$ tür ve $E_{i\text{Ar}1}$ nötral Argon atomunun en dışındaki elektronu atomdan koparmak için dışarıdan verilmesi gereken enerji olup, bu enerji argonun iyonizasyon enerjisi olarak adlandırılır.

Atomun en dışındaki elektronun atomdan çıkarılması, atomun daha içerideki elektronlarının çıkarılmasına göre dışarıdan atoma daha az enerji verilerek gerçekleştirilebilir. Genel anlamda ifade edilecek olursa, atomun daha dışındaki elektronlar daha içindakilere göre dışarıdan atoma daha az enerji verilerek çıkarılabilir. Bir atoma (elektrona) dışarıdan verilen enerji, o elektronu atomdan koparmaya yetmeyecek bir enerji ise, elektronlar atomu terk etmez, bir veya birkaç elektron bir iç yörüngeden (bir alt enerji seviyesinden) bir üst yörüngeye (bir üst enerji seviyesine) sıçarlar. Bu durumdaki atoma uyarılmış atom denir. Uyarılmış

atoma uyarılma için dışarıdan verilmiş olan enerji atomdan geri alınırsa elektronlar tekrar eski alt yörüngelerine (alt enerji konumlarına) geri dönerler (Karadeniz, 2008).



Şekil 2.1 Bir elektronun atom çevresindeki bulunduğu yörüngedeki enerji seviyesi ve elektronun atomdan koparılması için dışarıdan verilmesi gerekli enerji (Karadeniz, 2008)

Maddenin dört halinden en yüksek enerjili konumu plazma halidir. Bir atoma iyonizasyon enerjisinden daha büyük bir enerji verilirse atom iyonize olur. Bu işlem eğer gaz kütlesi için gerçekleştirilirse plazma elde edilmiş olur. Plazma yapı (içerik) olarak bir karışımdır ve bu karışım içerisinde elektron, iyon, uyarılmış atom, nötral atom veya molekül ve fotonlar bulunur. Maddenin tüm hallerinde olduğu gibi, plazma halinin de kendine has özellikleri vardır (Mierdel, G., 1972).

a. Plazma dış ortama karşı elektriki olarak nötrdür. Yani plazma içerisindeki pozitif yüklerin sayısı, negatif yüklerin sayısına eşittir.

b. Plazma içerisinde disasyasyon, iyonizasyon ve bu olayların tersi olan rekombinasyon olayları sürekli meydana gelir. Bu olaylar kendi aralarında plazma içerisinde bir dinamik denge halinde bulunurlar.

c. Plazma iyi bir elektrik ve ısı iletkenidir. Plazma içerisindeki parçacıklar (iyon ve elektronlar) bir enerji taşıyıcısıdır. Dolayısıyla elektrik ve ısı enerjisini de taşırlar. Plazma içerisindeki hızlarının yüksek oluşu nedeniyle özellikle elektronlar elektrik ve ısı iletiminde esas rolü oynarlar.

d. Plazmaya dışardan bir etki olmazsa, silindirsimetrik bir yapıya sahip olur. Buradaki silindir simetrisini sağlayan katoddan çıkıp anoda kadar kendini idame ettiren ve plazmayı çepeçevre saran plazma akışıdır.

e. Plazma yüksek sıcaklık ve enerji yoğunluğuna sahiptir. Plazmanın sıcaklığı, enerji yoğunluğu, iyonizasyon derecesi (iyonize olmuş atom sayısının toplam atom sayısına oranı) ve plazma çıkış hızı (elektron hızı) plazma ekseninde maksimum olup, radyal yönde dışa doğru bu değerler hızla azalır.

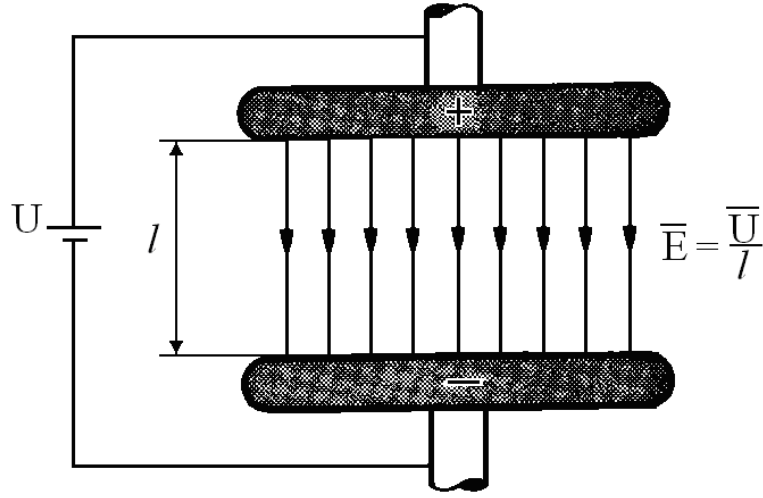
f. Plazmaya elektrik ve manyetik alanla etki edilebilir. Elektrik ve manyetik alan içerisindeki bir yüklü parçacığa etkiyen kuvvet

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E} + q \cdot (\vec{V} \times \vec{B}) \text{ olarak verilir.}$$

Burada $q \cdot \vec{E}$ elektrik alanının yüklü parçacığa etki ettirdiği kuvvet olup, bu kuvvet, yüklü parçacıkları anod-katod arasında hareket ettiren kuvvettir. Bu kuvvet yüklü parçacık transportu olan elektrik akımını oluşturan (akıtan) kuvvet olup, \vec{E} alanının pozitif yüklü parçacığa (iyona) etki ettirdiği kuvvet $\vec{F} = +e \cdot \vec{E}$ olup \vec{E} alanı yönünde, negatif yüklü parçacığa (elektron) etki ettirdiği kuvvet $\vec{F} = -q \cdot \vec{E}$ dir ve \vec{E} alanı yönünün tersi yöndedir. \vec{E} alanının yönü pozitif kutuptan negatif kutba doğrudur Şekil 2.2, e ise bir elektronun yükü olan elementer yüküdür.

$q \cdot (\vec{V} \times \vec{B})$ ise, \vec{B} indüksiyonuna sahip bir manyetik alan içerisindeki \vec{V} hızına sahip bir q yüküne etkiyen kuvvet olup, bu, Lorentz kuvveti olarak bilinir. Lorentz Kuvveti, daima hız yönüne diktir. Bu nedenle elektrik alanının aksine manyetik alan yüklü parçacığın enerjisine etki etmez. Sadece yüklü parçacığın hızının yönünü değiştirir. Hızın büyüklüğüne bir etkisi olmaz. Manyetik alanın iyona (+e yüküne) etki ettirdiği Lorentz kuvveti (F_i), elektrona (-e yüküne) etki ettirdiği kuvvetin (F_{ei}) ters yönündedir. Elektrik alanı ve manyetik alan elektrik yüklü parçacıklara kuvvet etki ettirmektedir. Plazma da elektrik yüklü parçacıklardan oluştuğuna göre, plazmayı oluşturan yüklü parçacıklara etki etmek plazmanın kendisine etki etmek

demektir. Bu nedenle plazmaya dışardan (yabancı) elektrik ve magnetik alan etki ettirilerek, plazma istenilen şekle sokulabilir.



Şekil 2.2 İki iletken plaka arasındaki elektrik alanı (Karadeniz, 2008)

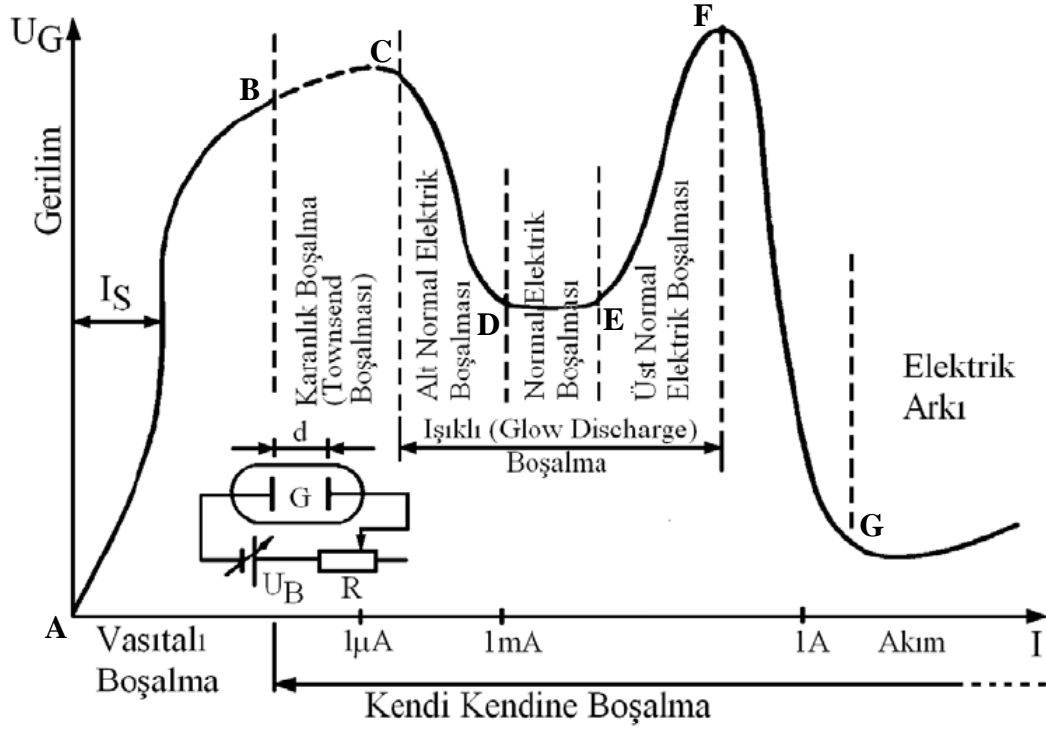
Maddenin plazma haline geçiş için gerekli olan enerjiyi gaz kütlesine mekanik, ısı, ışın, magnetik ve elektrik enerjisi şeklinde vermek mümkündür. Pratikte en çok kullanılan ve önemli olan elektrik enerjisi ile elde edilen plazmadır. Burada gaz kütlesine enerji bir elektrik boşalması aracılığı ile verilir. Bu nedenle plazmanın mekanizmasını kavrayabilmek için, bir elektrik boşalmasının mekanizmasını bilmek gerekir.

2.2 Plazmanın Elde Edilmesi

2.2.1 Elektrik Boşalma Mekanizması

Bir elektrik gerilim kaynağı gaz içinde bulunan iki iletken plaka arasına bağlanırsa, belirli şartlar gerçekleştirildiği takdirde, tatbik edilen gerilim plakalar arasındaki gazın delinme geriliminin üzerinde ise, bu iki plaka arasında bir elektrik boşalması olur ve bu iki iletken plaka arasında bir elektrik akımı akar. Burada akan akımın büyüklüğüne göre ortaya çıkan elektrik boşalması sistemleri sınıflandırılmıştır. Eğer akımın şiddeti 10 amperden büyük ise elde edilen sistem elektrik arkı adını alır.

Elektrik boşalmaları akım ve gerilimlerine, dolayısıyla özelliklerine bağlı olarak çeşitlere ayrılır. Tüm elektrik boşalmaları bölgeleri akım-gerilim karakteristiğine bağlı olarak Şekil 2.3'de görülmekte olup, iyon implantasyonu, iyonitürasyon ve plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII veya PI³) sistemleri için kullanılan boşalma şekli parlak (ışıklı) boşalma bölgesinin üst normal (instabil) boşalma şeklindedir (Epik v.d. , 2004).



Şekil 2.3 Tüm gaz boşalmaları bölgelerinin akım-gerilim karakteristiği (Kahraman, 2008)

2.2.2 Parlak Boşalma (Glow Discharge)

Yüzey mühendisliği uygulamalarında parlak boşalma bir doğru akım kaynağından veya bir alternatif akım kaynağından oluşturulmaktadır. Yüzey sertleştirme işlemlerinde yalnız doğru akım parlak boşalması yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bir parlak boşalma plazması, iki elektrod arasında birkaç yüz voltluk potansiyel farkı uygulanmasıyla 10 mbar kadar düşük bir basınçta oluşturulabilir. İlave edilen gaz, meydana gelen elektrik alanı içerisinde iyonlaşır ve glow discharge ile beraber bir parlama olayı görülür. Bu bölge Şekil 2.3'de eğrinin üst normal elektrik boşalması bölgesi olarak gösterilen instabil plazma bölgesidir. Nüfuziyetin yüksek

olması ve işlemin kısa sürede yapılabilmesi için eğrinin F noktasına yakın çalışmak gerekir. Fakat plazma bu nokta civarında instabil olduğundan sık sık ark teşekkül edebilir. Ark oluşumu malzemenin yüzeyini bozar. Bu nedenle ark olaylarını önlemek ve stabilitenin temin edilebilmesi amacıyla güç kaynağında çeşitli kontrol sistemleri kullanmak gereklidir. Bu kontrol sistemleri; çıkış gerilimini, akımını, gerilim artış hızını, akım artış hızını ve sıcaklığı kontrol altında tutarlar. Bu ayar olanakları sayesinde nitrürlenmiş tabaka kalınlığı ve yapısı istenen en iyi sonucu verecek şekilde değiştirilebilir.

2.2.3 Plazma Çeşitleri

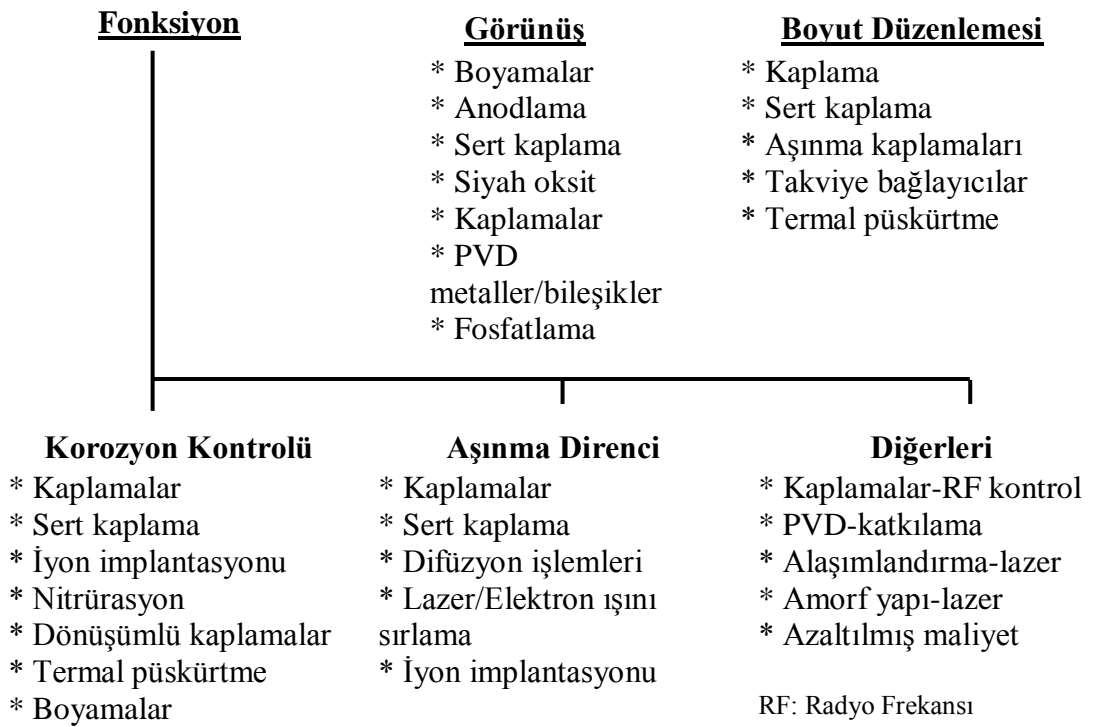
En iyi sınıflandırma, plazma içindeki basınca göre yapılabilir. Buna göre plazma üç gruba ayrılır.

- a. Düşük basınç plazmaları $P < 1,3 \cdot 10^2$ Pa
- b. Orta basınç plazmaları $1,3 \cdot 10^2 < P < 1,33 \cdot 10^4$ Pa
- c. Yüksek basınç plazmaları $P > 1,33 \cdot 10^4$ Pa

Plazma içerisindeki yüksek basınç, yüksek elektrik alanı ve yüksek yüklü parçacık yoğunluğuna neden olur. Yüklü parçacık yoğunluğu, atomlarla elektronların elastik olmayan çarpışması neticesi ortaya çıkan iyonizasyon ihtimaline bağlıdır.

Basıncı 1 bar'dan küçük olan plazmaları, pozitif iyonlar, nötral atomlar ve elektronların oluşturduğu üç gazdan meydana gelmiş olarak düşünebiliriz. Bu durumda nötral atomlarla iyonların sıcaklığı, elektronların sıcaklığından küçüktür. Bu durumdaki plazmada termik denge yoktur. Plazmanın basıncı atmosfer basıncına yaklaştırılırsa, plazmanın sıcaklığı artar ve elektronların sıcaklığına yaklaşır. Eğer elektronların sıcaklığı, plazma sıcaklığına eşit ise plazmada termik denge vardır. Yüksek basınç plazmalarında termik denge vardır (Karadeniz, 1990).

Yüzey mühendisliğindeki amaç en uygun maliyetli yöntemde özel uygulamalar için tasarlanmış optimum yüzey özelliği elde etmek için uygun teknolojileri kullanmaktır. Yüzey mühendisliği bu sebeple köprü gibi davranma özelliğine sahiptir. Teknolojiyi ve belirli bir alandaki spesifik bilgiyi çaprazlar ve bu bilgileri normalde bunlardan yararlanamayacak son kullanıcı sektörler arasında transfer eder. Tasarım, özellikler, yüzey mühendisliği teknolojileri ve endüstriyel sektörler arasındaki etkileşim yol haritası kullanılarak özetlenmiştir Şekil 3.1.



Şekil 3.2 Yüzey mühendisliği işlemlerinin kullanılma sebepleri (Budinski, 1999)

Yüzey mühendisliğinde ilk adım amacı belirlemektir. “Bir malzemenin yüzeyine ne amaçla özel işlem uygulanıyor?” sorusuna cevap aramaktır. Şekil 3.2’de bir mühendislik malzemesinin yüzeyine uygulanan işlemler gösterilmektedir. Bir mühendislik malzemesinin yüzeyini geliştirmek, performansını ve kalitesini arttırmak için yüzey işlemi uygulanmasının en genel sebepleri ise;

- Korozyon direncini arttırmak,
- Sürtünme ve aşınmayı kontrol altına almak,

- Ölçüleri değiştirmek (boyutları düzenlemek),
- Fiziksel özellikleri (renk, iletkenlik, yansımaya, vs.) değiştirmek veya görünümü geliştirmek,
- Maliyeti azaltmak ve diğer amaçlardır.

Bir sonraki aşama ise uygulanacak olan kaplama ya da iyileştirmenin, boyutları değiştirip değiştirmeyeceğinin kararıdır. Kaplamalar, PVD ve CVD biriktirmeler, sert kaplamalar, boyamalar ve diğer yüzey işlemlerinin tümü yüzeye kalınlık kazandıran işlemlerdir. İyon aşılama, difüzyon işlemleri, lazer sırlama vb. gibi işlemler ise orijinal yüzeye herhangi bir malzemenin eklenmediği işlemlerdir. Bu işlemlerde orijinal yüzeyin altında malzeme değiştirilmiştir. Eğer amaç aşınmış bir malzemeyi onarmak ise seçilecek olan işlem, malzemeye boyut kazandıran bir işlem olmalıdır. Bu işlem için termal püskürtme, sert kaplama ve çeşitli kaplamalar düşünülebilir. Eğer aşınma 250 µm'den az ise kaplama ya da termal püskürtme, fazla ise sert kaplama ve tel püskürtme seçilmelidir. Boyutların düzenlenmesi için kalın kaplamaların kullanılmasında dikkat edilecek bir husus: kalın kaplamaların maliyeti arttıran ve temizlenmesi zor büyük partikülleri (nodülleri) oluşturduğudur. Bu partiküller, kaplamalar 250 µm'nin üzerine çıktıktan sonra sorun haline gelmeye başlarlar.

Eğer yüzey mühendisliği işleminin amacı iyi bir görünüm ise, dekoratif kaplamalar, PVD kaplamalar, siyah oksit, boyamalar ve diğerleri bu uygulamaya aday işlemlerdir.

Çoğu kaplama atmosferik korozyona karşı dirençlidir. Endüstriyel bir ortamda, çeliğin korozyonu bağıl nem %20'nin üzerinde olmadığı sürece gerçekleşmeyecektir. Çoğu fabrikada nem miktarı bu değerlerin önemli ölçüde üzerinde olduğu için, eğer korozyon makina elemanlarının işleyişine olumsuz etkiyebiliyorsa, bu parçalar korozyon korumasına ihtiyaç duyarlar. Açık havada çalışma için, koruyucu kaplamaların gerekliliği açıktır. Atmosfer korozyonu koruması için en önemli kaplamalar kadmiyum, krom, çinko, elektriksiz nikel, anodlama, siyah oksit, kromlama ve fosfatlama kaplamalarıdır. Kadmiyum ve çinko her ikisi de demir esaslı malzemeler için koruma olarak kullanılır. Çizikler ve bozukluklar kaplamanın anodik

davranışı ile paslanmadan korunur. Eşit kalınlıklar ve kıyaslanabilir çevreler için, bu iki kaplamanın korozyon karakteristikleri yaklaşık aynıdır. Çinko endüstriyel ortamlar için biraz daha iyi olabilir ve kadmiyum sahil ortamlarında çinkodan daha iyi olabilir.

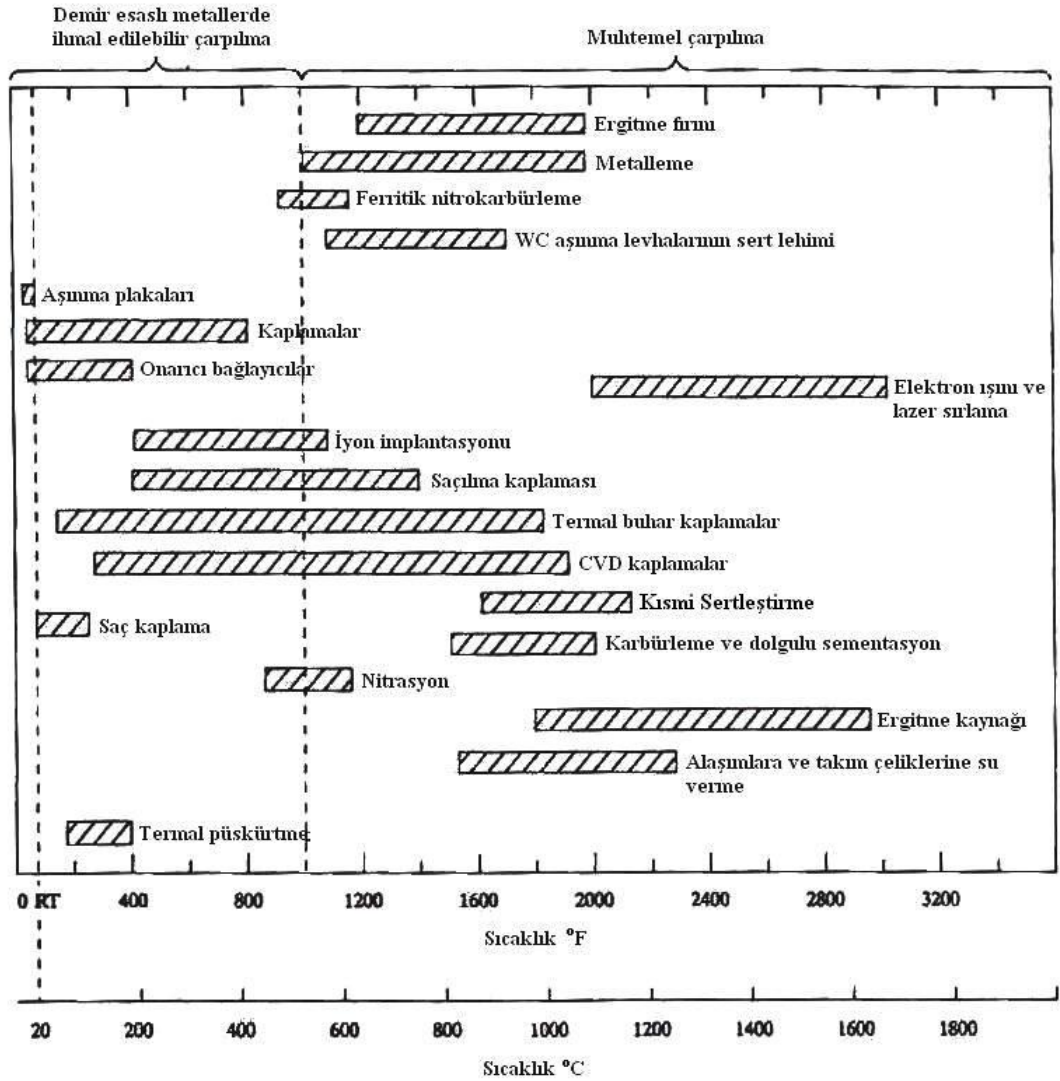
Kaplamaların en önemli uygulamalarından biri de hiç şüphesiz kayar sistemlerdeki aşınmayı azaltmaktır. Ömürlerini arttırmak için kesici takımlar üzerindeki kaplamalar yaygın hale gelmektedir. Çoğu el takımları abrazyonu azaltmak için kaplanmaktadır. Yüksek performanslı otomobil motorlarında motor silindirleri ve krank mili muylu çıkıntıları kaplanır. Aşınmayı azaltmak için yüzey mühendisliği işlemlerinin uygulamaları çok ve çeşitlidir.

Amaç, yüzeyin dayanıklılığını parça boyutlarını değiştirmeden geliştirmek olduğunda difüzyon işlemleri genellikle tercih edilen yüzey işlemleridir. Nitrürleme nitrür çeliğinin yüzeyini 70 HRC yapabilir. Karbürleme, uygun çeliklerde, 62 HRC'ye kadar yüzey sertliği oluşturabilir ve özel vanadyum ve titanyum karbür difüzyon işlemleri 20000 N/mm^2 'den fazla yüzey sertlikleri üretebilirler (sementit, yani demir karbürden sert). Neden bu işlemler arttırılmış aşınma direncine ihtiyaç duyan tüm yüzeyler için kullanılmıyor? Tüm yüzey mühendisliği işlemleri gibi bu işlemler için de önemli olan tasarım hususu uygulama sıcaklığıdır. Şekil 3.3'te gösterildiği üzere difüzyon işlemleri için 870-1100 °C aralığında işlem sıcaklıkları gereklidir. Bu sıcaklık aralığı çoğu çeliğin kritik dönüşüm sıcaklığı ve gerilim giderme sıcaklığının üzerindedir. Bu durum, işlemin malzemede çarpılmaya (distorsiyona) neden olabileceği anlamına gelmektedir.

Eğer yüzey mühendisliği işlemi numuneyi malzemenin gerilim giderme sıcaklığına yakın ya da üzerinde bir sıcaklığa ısıtılmasına ihtiyaç duyarsa parçanın çarpılma olasılığı bulunmaktadır. Bu durum bazı plastikler için 65 °C, bazı alüminyum alaşımları için 150 °C civarında, bakır alaşımları için yaklaşık 260 °C ve çoğu çelik için 650 °C civarı anlamına gelmektedir.

Seçme işlemi özetlenecek olursa, tasarımcı yüzey işleminin amacı hakkında karar vermek zorundadır. Yüzey takviyesinin tolare edilip edilemeyeceği, hangi özelliklerin gerekli olduğu ve hangi işlem sıcaklığının uygun olabileceği gibi hususlar belirlenmelidir. Belirli bir parçanın belirli bir işleme uygun olduğunun

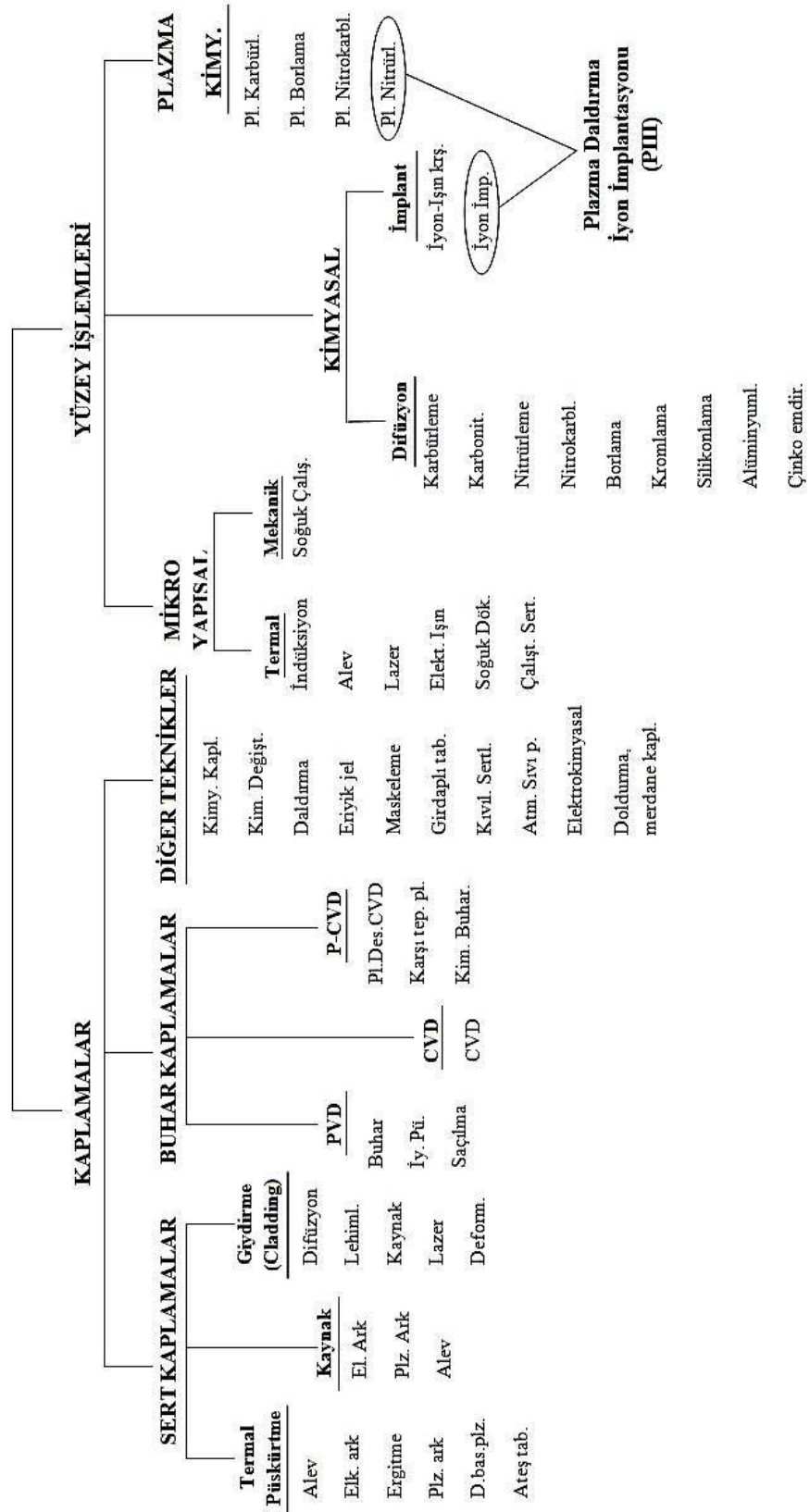
kararı da aynı zamanda tasarımcının sorumluluğudur. Kaplamalar çoğu metale uygulanabilir fakat titanyum gibi bazı metallerin kaplanması zordur. PVD kaplamalar işlem sıcaklığına dayanabilen her hangi bir malzemeye uygulanabilir. Aynı durum termal püskürtme içinde geçerlidir. Sert tabakalar (füzyon) çoğu metal için uygundur fakat katı çözünürlük hususlarının dikkate alınması şarttır. Difüzyon işlemleri demir esaslı malzemelere uygulanır. Önemli nokta, tartışılan işlemin seçilen malzemeye uygulanabileceği, yani ona uygun olup olmadığıdır (Budinski, 1999).



Şekil 3.3 Çeşitli yüzey mühendisliği işlemlerindeki işlem sıcaklıkları (Budinski, 1999)

Şekil 3.4'te yaygın bir şekilde kullanılan kaplama ve yüzey işlem teknikleri görülmektedir.

KAPLAMA VE YÜZEY İŞLEM TEKNİKLERİ



KİMYASAL

Difüzyon

Karbürleme

Karbonit.

Nitrürleme

Nitrokarbl.

Borlama

Kromlama

Silikonlama

Alüminyuml.

Çinko emdir.

PLAZMA KİMY.

Pl. Karbür.

Pl. Borlama

Pl. Nitrokarbl.

Pl. Nitrür.

İmplant

İyon-ışn krş.

İyon İmp.

Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu (PIII)

Şekil 3.4 Kaplama ve yüzey işlem tekniklerinin sınıflandırılması (Karakan, 1998)

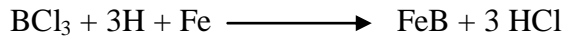
3.2 Yüzey İşlemleri

Tez kapsamında yüzey işlemleriyle ilgili olarak plazma ile yüzey sertleştirme işlemleri üzerinde durulmuştur.

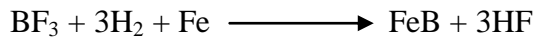
3.2.1 Plazma İle Borlama

Borlama, bor elementinin yüksek sıcaklıkta metal yüzeyine yayılması ile yüzeyde borür tabakası elde etme işlemidir. Demir borürler ısıl ve elektrik iletkenliği gibi özelliklerinden başka yüksek sertlik gibi tipik seramik özellikleri de gösteren bileşiklerdir. Tane sınırları, dislokasyonlar, atom boşlukları gibi mikro hatalar ile yüzey pürüzlülükleri ve çizikler gibi yüzeyin daha reaktif olduğu yerler borür tabakası oluşumunun başlangıç noktalarıdır. Bu noktalarda Fe₂B çekirdekleri oluşur ve gelişir (Bayça ve Şahin, 2004).

Borlama işlemi katı, sıvı, gaz ve plazma ortamlarında yapılmaktadır. Plazma borlama BCl₃, BF₃, B₂H₆ ve TEB (trietil boran) gibi bor bileşikleri ve redüktan olarak hidrojen gazı kullanılarak, 800 – 1100 °C sıcaklıkta, yaklaşık 10⁻² Pa (10⁻⁴ mbar) gibi düşük bir basınçta oluşturulmuş bir plazma içerisinde yapılan borlamadır. Klasik borlama yöntemleri olan tuz borlama ve gaz borlama gibi işlemlerin çevreye kirlenici etkisi nedeniyle son yıllarda plazma borlama işlemi ile daha yoğun olarak çalışılmaktadır. Plazma borlama reaksiyonları şunlardır.



Bor florür (BF₃) ile borlama reaksiyonu



Plazma borlamanın avantajları yüksek enerji etkinliği, minimum çarpılma, düşük işlem sıcaklığıdır. Plazma borlamanın dezavantajı BCl₃ ve B₂H₆ gazları kullanılmasıdır. Bu gazlar, pahalı, zehirli, patlayıcıdır ve korozyona neden olmaktadır.

Borlama etkin bir yüzey sertleştirme işlemidir. Metallerin borlanması sonucu yüzeyde borür tabakası oluşur. Çelikler için Fe_2B ve FeB yapısında oluşan borür tabakası; 2000 HV civarındaki sertlik ve çok yüksek aşınma direncine sahip olması ve bu özelliklerini yüksek sıcaklıklarda koruyabilmesi gibi nedenlerden dolayı gelişen endüstride önem kazanan bir yüzey sertleştirme işlemidir. Ana metal ile karşılaştırıldığında borlanmış yüzeylerde önemli bir miktarda sertlik artışı sağlanır.

Ayrıca borlanmış yüzeylerde sürtünme katsayısı da önemli miktarda azalmaktadır. Makina parçalarındaki aşınma kayıplarının azaltılması çalışmalarında borlama işlemi alternatif bir yöntemdir. Özellikle darbesiz aşınmaların olduğu nozullar, otomotiv endüstrisi ve ekstruder vidası gibi makina parçalarında borlama ile yüzeylerin sertleştirilmesi aşınma miktarını önemli ölçüde azaltmaktadır.

3.2.2 Plazma İle Nitrokarbürleme

Malzeme yüzeyine belirli sıcaklık aralığında azot ve karbon atomlarının difüzyonunu içerir. İşlem sonucu yüzeyde beyaz tabaka ve onun altında difüzyon tabakası diye adlandırılan yapılar oluşur. Nitrokarbürleme işlemleri ilk kez 1950'lerde ortaya çıkmış ve o zamandan beri, mühendislik çeliklerinin aşınma, yorulma ve korozyon mukavemetini iyileştirmekte kullanılan termokimyasal bir işlem olmuştur. Oldukça kalın azot difüzyon bölgesi üzerine 10-20 μm kalınlıkta hegzagonal sıkı paket (HCP) karbonitrür (ϵ - $Fe_2-3(N, C)$) beyaz tabakası üretmek için parça yüzeyine azot ve karbon atomlarının eş zamanlı difüzyonu gerekir (Karkan, Alsaran, Çelik ve Yetim, 2004).

Plazma nitrokarbürleme işlemi, demir esaslı malzemelerin yüzeyine azot ve karbonun yayınmasını içeren termokimyasal işlemidir. Yüzeyde demir nitrür ile birlikte nitrür tabakası, onun altında da difüzyon tabakası oluşur. Bu işlemde kullanılan gazlar azot-hidrojen-metan veya azot-hidrojen-karbon dioksit'tir. Bu işlemin amacı, düşük karbonlu ve düşük alaşımlı çeliklerin yüzeyinde nitrür tabakası oluşturularak malzemenin korozyon ve aşınma dayanımını artırmaktır. Bu işlem çoğunlukla sade karbonlu çelikler ve düşük alaşımlı çelikler gibi piyasada ucuz olarak bulunabilen malzemelerin yüzeyini iyileştirmekte kullanılır. İşlem değişkenleri ile ilişkili olarak yorulma ve akma mukavemeti ve belirli hallerde

korozyon direnci artırılır. Aşınma ve korozyon direncindeki artış, yüzeyde oluşan tek fazlı beyaz tabaka (nitrür) sayesinde gerçekleşir.

Nitrokarbürleme, katı, sıvı, gaz ve plazma konumlarında gerçekleştirilebilir. Günümüzde bu işlem hem sıvı hem de gaz atmosferinde çok sık olarak yapılmaktadır. Plazma nitrokarbürleme işlemi 450-580 °C sıcaklıklar arasında, demir esaslı malzemelerin yüzeyine azot ve karbonun difüzyonunu sağlayan termokimyasal bir işlemdir. Plazma nitrokarbürleme işlemleri, silah endüstrisi, tekstil makinaları dişlileri, krank şaftları gibi birçok makine parçasında aşınmayı azaltmada tercih edilmektedir. Bu yöntem, çelikler, dökme demirler, sinterlenerek üretilen mühendislik alaşımları başta olmak üzere geniş bir kullanım alanına sahiptir.

3.2.3 Plazma İle Karbürleme

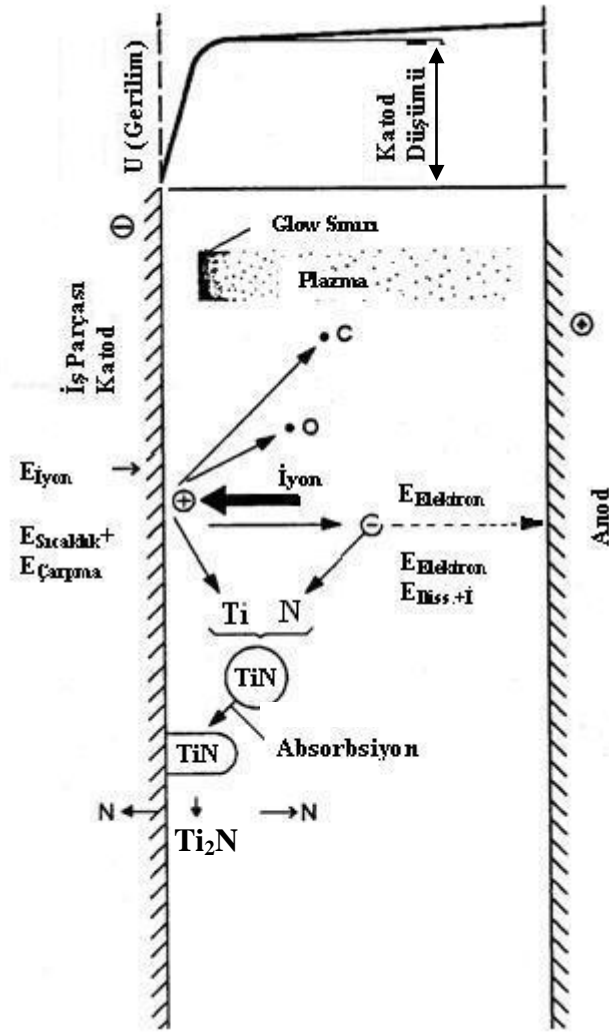
Karbürleme işlemi, düşük karbonlu çeliklerin 850-925 °C sıcaklıklar arasında yüzeylerine karbon emdirilmesi esasına dayanır. Plazma ile karbürleme işlemi, plazma ile nitrürleme işlemi ile hemen hemen aynıdır. Sadece kullanılan gaz ve gerilim değeri farklıdır. Bu işlemde doğru akım kullanılmaktadır. Gaz basıncı 1,33-26,66 mbar olup, anot ve katot arasına genellikle 1000 voltluk bir gerilim uygulanarak plazma oluşturulur. Karbürleme gazı ise genellikle hidrokarbondur. Karbürleme işlemi ostenitik termokimyasal işlem olarak adlandırılabilir. Çünkü işlem tamamen ostenitik şartlarda meydana gelmektedir. Bu işlem 850-1050 °C arasındaki sıcaklıklarda yapılmaktadır. İşlem sonrası malzemenin ısıl çarpılması hemen hemen yoktur, çünkü soğuma vakum ortamında olmaktadır. Plazma ile karbürleme, işlem süresinin kısa olması, az distorsiyon ve yapının kontrol edilebilmesi gibi avantajlarından dolayı endüstride çok geniş uygulama alanı bulmuştur (Sever, 2003).

3.2.4 Plazma Nitrürleme (İyonitrürasyon)

3.2.4.1 Plazma Nitrürlemenin Mekanizması

Plazma nitrürlemenin mekanizması ile ilgili henüz kesin bir model mevcut değildir. Ancak plazma nitrürleme olayını en iyi açıklayan modellerin başında

Edenhofer'in modeli gelmektedir (Edenhofer, 1974). Bu modele göre anod-katod arasına tatbik edilen gerilim nedeni ile anod-katod (iş parçası) arasında oluşan elektrik alanının plazma içindeki elektrik yüklü parçacıklara etki ettirdiği kuvvet sonucu hızlanan yüklü parçacıklar, özellikle katod (iş parçası) çevresinde çarpışma ile gaz atomlarını (N ve H) iyonize ederler. Bu sayede oluşan azot ve hidrojen iyonları da mevcut elektrik alanı etkisiyle gidip metal (iş parçası) yüzeyine çarparlar.



Şekil 3.5 Plazma nitrüleme işlemi süresince yüzey reaksiyonları (Kahraman, 2008)

Anormal boşalma şeklinde, anod-katod arasına tatbik edilen gerilimin anod-katod arasındaki dağılımı lineer olmayıp, gerilim düşümünün hemen hemen tamamı

katodun (iş parçası) birkaç mm çevresinde (önünde) gerçekleştiğinden bütün çarpışma ve iyonizasyonun tamamına yakını bu bölgede gerçekleşir Şekil 3.5. Bu olay iş parçasının tüm dış yüzeyine yayılır ve sonuçta iş parçasının dış yüzeyi ne şekilde (delikli, düz, karmaşık, pürüzlü v.s.) olursa olsun iş parçasının tüm dış yüzeyine homojen bir iyon bombardımanı, dolayısıyla homojen bir sertlik ve sertlik derinliği elde edilir.

Metal yüzeyine iyon bombardımanı sonucunda üç olay gerçekleşir (Karadeniz, 1990).

a) Saçılma olayı: Yüzeye çarpan iyonlar yüzeyde yüksek sıcaklıklar oluşturarak buharlaşmaya yol açarlar. Bunun sonucunda iş parçası yüzeyindeki demir ve diğer alaşım elemanları atomları ve diğer metalik olmayan element atomları (C, O, N) ile elektronlar yüzeyden uzaklaştırılır. Malzeme yüzeyinde saçılma işlemi uygulanarak yüzey sertleştirmeye elverişli temiz bir yüzey tabakasının elde edilmesi sağlanır.

b) Isınma: Yüzeye çarpan iyonlar iş parçasının içine doğru nüfuz ederken, kalan iyon enerjisi ısıya dönüşür. Bu ısı enerjisi parçanın istenilen sıcaklığa kadar ısınmasını sağlar.

c) Birikme: Yüzeye çarpan iyonların bir kısmı iş parçasına yayılırken, bir kısmı saçılma olayını sağlar. Saçılan titanyum atomları ile yüksek enerjili azot atomları yüzey civarında TiN şeklinde birleşip metal yüzeyinde birikebilirler. TiN bileşikler sıcak metal yüzeyinde kararsızdır, bundan dolayı kararlı diğer nitrürlere dönüşürler (Ti_2N). Dönüşme sırasında serbest kalan azot atomları metale yayılır veya plazmaya döner.

3.2.4.2 Plazma Nitrürlenmenin Avantajları

Son yıllarda dünyada endüstriyel olarak kullanımı yaygınlaşan ve ülkemizde de yeni yeni uygulama alanı bulan plazma nitrüleme sistemleri endüstriyel açıdan birçok avantaja sahiptir. Bu avantajları özetleyecek olursak,

1) İyon nitrüleme termokimyasal bir yöntemdir, plazma işleminde zehirli olmayan maddeler kullanılır, böylece işletme ortamı çok temizdir ve çevre kirliliği yaratacak etmenlere sahip değildir.

2) Geleneksel metodlarla karşılaştırıldığında, iyonize olan gazın saçılma davranışından yararlanıldığından işlem zamanı daha kısadır. İşlem zamanı plazma nitrürlemede 15-20 dk'dan 48 saate kadar değişirken, gaz nitrürlemede 80 ila 100 saat arasında değişmektedir.

3) Parlak boşalma ile iş parçası direkt ısıtıldığından, iş parçasını ısıtmak ve sıcaklığını korumak için ilave ekipmanlara gereksinim yoktur. Elektrikli ısıtıcıların kullanımı ile kıyaslandığında ekipmanın enerji tüketimi yarı yarıya düşmektedir.

4) İşlem düşük gaz basınçlarında gerçekleştirildiğinden gaz sarfiyatı düşük olmaktadır. Gaz tüketiminin düşük olması nedeniyle işletme maliyeti oldukça düşüktür.

5) Malzemeye bağlı olarak nitrürleme sıcaklığını (380 °C den 860 °C ye kadar) ayarlamak mümkündür. Normal yüzey sertleştirme işlemlerine göre daha düşük sıcaklıklarda işlem yapılabilir.

6) İşlem vakum ortamında yapıldığından, yüzeyde oksitlenme olmaz ve yüzey pürüzlülüğü çok azdır. Böylece nitrürleme sonrası ilave bir işlem gerekmez. Ayrıca boyutsal şekil değişimi hemen hemen hiç yoktur ve metalurjik fazların oluşumuna daha fazla kontrol olanağı sağlar.

7) Gaz oranının ayarlanması ile beyaz tabakanın kompozisyonunu ayarlamak mümkündür. Böylece uygulama için uygun mekanik özellikler elde edilebilir.

8) Değişik şekillere sahip parçalar nitrürleme işlemine uygun olup, bu parçaların her yerinde homojen nitrür tabakası elde etmek mümkündür.

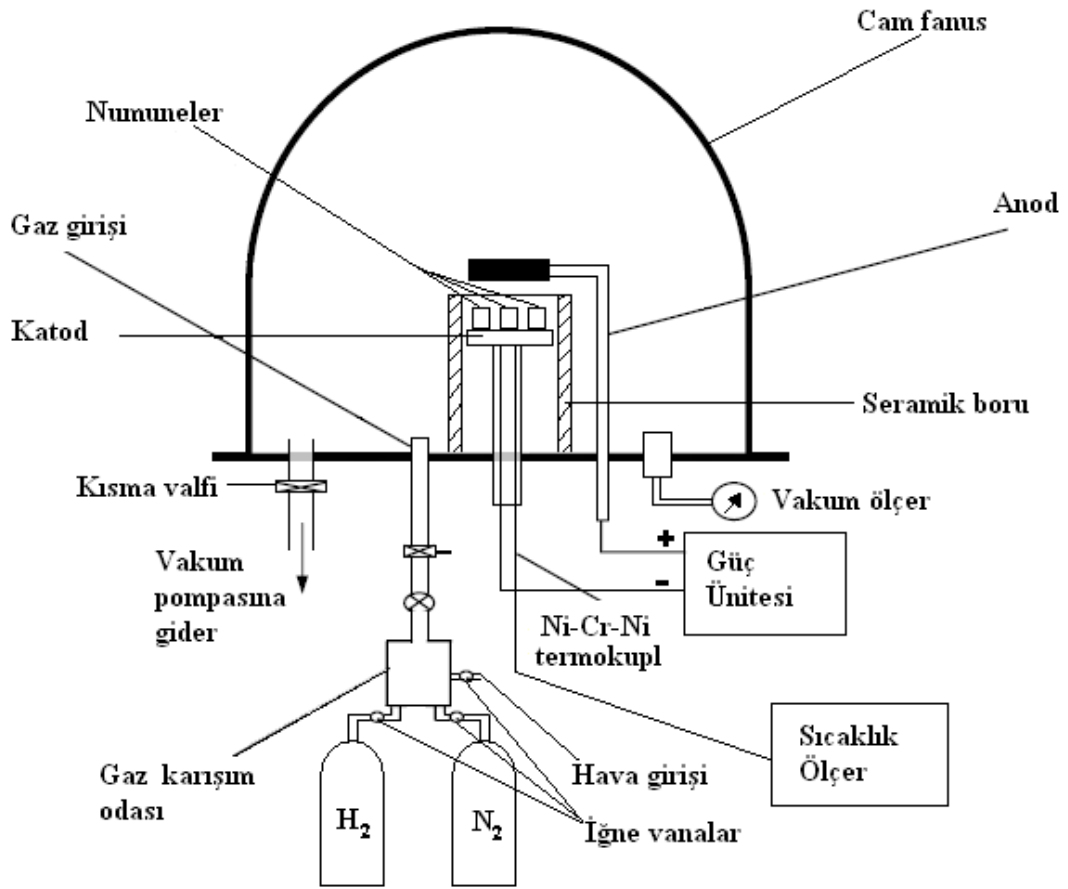
9) Yüzey sertleştirme işlemi istenmeyen yerleri maskeleyebilir.

10) Otomasyona uygundur.

İyonitrürasyon yöntemi diğer nitrürleme yöntemlerine göre hemen hemen her konuda üstünlük sağlamaktadır. Ancak sistemin kurulması aşamasında bazı maddi zorluklarla karşılaşılmasına rağmen işletmede ekonomiklik açısından hiçbir problem yaratmamaktadır.

3.2.4.3 Plazma Nitrüleme Yöntemi Ekipmanları

Genel olarak plazma nitrüleme düzeneği vakum kabı, vakum pompası, azot ve hidrojen gazı vericileri (tüpler) ve ayar sistemleri ile yüksek gerilim çıkışına sahip doğru akım kaynağından oluşmuştur. Plazma nitrüleme sistemi elemanları Şekil 3.6'da görülmektedir.



Şekil 3.6 Plazma nitrüleme sistemi şematik resmi

- Vakum pompası: Plazma nitrüleme düzeneğinin temel elemanlarından birisi olan vakum pompası istenen vakumu kısa bir sürede sağlayacak şekilde seçilir. Vakum pompaları $1,013 - 1,013 \cdot 10^{-3}$ bar (760-1 Torr) kaba vakum, $1,013 \cdot 10^{-3} - 1,013 \cdot 10^{-6}$ bar ($1 - 10^{-3}$ Torr) ince vakum, $1,013 \cdot 10^{-6} - 1,013 \cdot 10^{-9}$ bar ($10^{-3} - 10^{-6}$ Torr)

yüksek vakum ve $1,013 \cdot 10^{-9}$ - $1,013 \cdot 10^{-16}$ bar (10^{-6} - 10^{-13} Torr) çok yüksek (ultra) vakum olarak tanımlanır (Bengisu, 1983).

- Vakum kabı: Vakum kabı, içerisine işlevi olan elemanları alabilecek minimum büyüklükte olmalıdır. Bunun nedeni, vakuma alınacak hacmin mümkün olduğunca küçük tutulmasıdır. Vakum kabı, birbirleriyle sızdırmazlık elemanı ile birleştirilen biri sabit, diğeri hareketli (hareketli kısım fanustur) iki temel kısımdan ibarettir. Hareketli kısım işlem esnasındaki olayları izleyebilmek için vakuma dayanıklı camdan olabileceği gibi, üzerine cam pencere takılmış metal bir silindir de olabilir. Bu durumda, fanus anod (+ uç) olarak kullanılabilir. Vakum kabının en önemli elemanı sabit kısım olan ve üzerine bağlantıların yapıldığı kısımdır. Bu sabit kısım tabla olarak adlandırılır. Tabla, paslanmayı önlemek açısından paslanmaz çelikten imal edilebileceği gibi karbonlu çelikten de olabilir. Bir tabla üzerinde şu elemanlar bulunmalıdır.

- * Vakum girişi
- * Elektriki bağlantılar
- * Gaz girişleri ve hava girişi
- * Basınç ölçme bağlantısı
- * Sıcaklık ölçme bağlantısı

Sistemde istenilen vakum değerine ulaşılması sistemi oluşturan elemanların birbirlerine bağlantılarının sızdırmaz olması ile mümkündür.

Vakum girişi, pompa ile vakum kabını birleştiren bir borudan ibarettir. Azot, hidrojen ve hava girişleri tablaya tek bir bağlantıyla yapılmış ve gaz karışımı daha önceden sağlanarak vakuma verilmiştir. Gaz girişlerinin vakum girişinden gazların kısadevre şeklinde görevini yapmadan atılmaması için mümkün olduğunca uzak tutulması gerekir. Parlak boşalmanın iş parçası ile anod olarak kullanılan çubuğun ucu arasında oluşmasını sağlamak için anod ve katodun kap içerisindeki kısımlarının (gövdelerinin) üzeri seramik ile izole edilmelidir. Seramik malzeme sıcaktan etkilenmemektedir.

- Güç kaynağı: Plazma nitrürleme düzeneğinin sağlıklı çalışmasını sağlayan en önemli kısımlardan birisidir. Yüzey mühendisliğinde doğru akım güç kaynakları kullanılmaktadır, fakat günümüzde darbeli doğru akım (pulsed DC) veren güç kaynakları da kullanılmaktadır.

- Gaz vericileri: Plazma nitrürlemede kullanılan gazlar N_2+H_2 , N_2+H_2+Ar karışımları olabildiği gibi, amaca göre bunlara hidrokarbon gazı ilave edilmiş karışımlarda kullanılabilir. Azot gazı nitrürlemeyi sağlarken, hidrojen gazı da azottan daha düşük disasyasyon ve iyonizasyon enerjisine sahip olduğundan dolayı parlak boşalma olayını başlatabilmek ve malzeme yüzeyinin temizlenmesi açısından gereklidir.

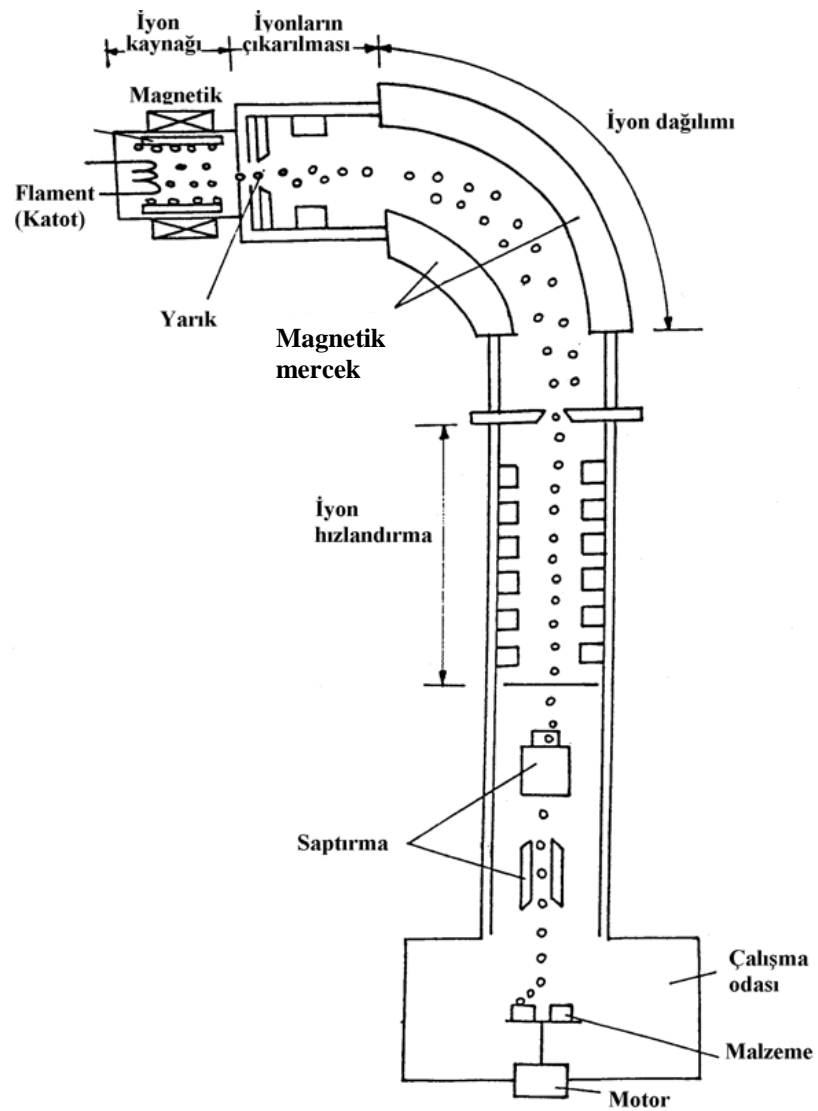
3.2.5 İyon İmplantasyonu (İyon Aşılama)

İyon implantasyonu bir elementin iyonize edilmiş atomlarının, diğer malzemenin yüzeysel bölgelerinin içine sokulması olup, malzemenin en dış tabakalarının bileşimi ve özelliklerini değiştirmek amacıyla uygulanan bir yöntemdir. İyon implantasyonu, seçilmiş atomların iyonize olmuş partiküllerinin katıların yüzey tabakasına girmesi ile yakın-yüzey bölgelerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin değiştirilmesi esasına dayanır.

Çeşitli amaçlara yönelik, çeşitli iyon implantasyon yöntemleri mevcuttur. Bunlar içerisinde yüzey ıslahında pratik değeri olan ve uygulama alanı bulan tek yöntem ışıklı boşalma bölgesinin üst normal (instabil) boşalma bölümü içinde oluşan plazma ortamında yapılan iyon implantasyonudur.

Günümüzde, iyon implantasyonu malzemelerin mekanik ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesinde güçlü bir metot olarak tanımlanmaktadır. Bir veya birden fazla elementin atomları iyon haline (pozitif yüklü atomlar) getirilerek vakumda (havasız alınmış, çok düşük basınçlı ortamda) yüksek gerilim altında (10.000 ile 150.000 Volt) hızlandırılarak bir malzeme yüzeyine büyük kinetik enerjilerle bombardıman edilerek yüzeyden içeri doğru (0.1- 3 mikron) derinliğe nüfuz ettirilir.

Pratikte çeşitli iyon implantasyon yöntemleri mevcut olup, bunların hepsinde atomlara dışardan enerji vererek, onları iyonize etmek suretiyle oluşturulan iyonlar elektrik ve magnetik alan kuvvetleri ile yönlendirilip, hızlandırılarak, katı metaller üzerine bombardıman edilir. Buradaki iyonizasyon işlemi genellikle plazma ortamında, plazma enerjisi sayesinde gerçekleştirilmektedir. Çarpan iyon ışınının meydana getirdiği atomik yer değişim, kafes hasarına yol açar. İyon implantasyonu basma gerilimleri oluşturur. Bu gerilimler var olan çatlakları kapatır ve yeni çatlak oluşumunu engeller.



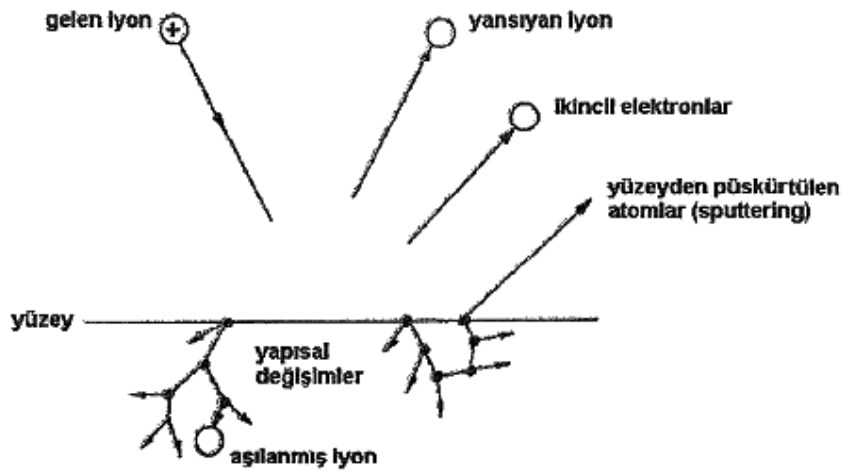
Şekil 3.7 İyon implantasyonu sisteminin şematik şekli

Gelen iyonun malzemede oluşturacağı yeni yüzey, işlem sırasında iyon ışınıyla gelen enerjinin miktarına büyük oranda bağlıdır. Her bir etki, farklı enerji aralığında oluşur. Nüfuz eden iyonlar yüzey malzemesiyle etkileşerek, yakın yüzey bölgesinin bileşim ve yapısının değişimine neden olur. Gelen iyonlarca oluşturulan çarpışma şelalesi, atomların kafes konumlarının değişmesine neden olurlar. İyon implantasyon işlemi kaplama işleminden farklıdır, meydana getirilen tabaka malzemenin iç kısımlarında difüzyonla tabaka oluşturma esasına dayanmaktadır.

3.2.5.1 İyon İmplantasyonunun Metalurjik Etkileri

Şekil 3.8’de şematik olarak görüldüğü gibi, bir elementin iyonu aynı cinsten veya farklı cinsten bir malzemenin yüzeyine çarptığında şu olaylar olabilir;

- İyon geriye yansıyabilir, bu sırada muhtemelen nötrleşebilir,
- İyonun çarpması ile numuneden elektron fırlayabilir (ikincil elektron),
- İyonun çarpması, numune atomlarının kendi aralarında çarpışarak yüzeyden dışarı bir atom fırlamasına neden olabilir (iyon püskürtme),
- İyon numune içine girebilir (iyon aşılama),
- İyon çarpması numunenin yapısal düzenlenmelerine neden olabilir. Bunlar; boşluk oluşumu, atomların yerinden oynaması ve kafes kusurları oluşumu şeklinde sıralanabilir.



Şekil 3.8 Metal yüzeye çarpan yüksek enerjili iyonun davranışı

İmplant edilmiş malzemedeki değişimler;

- İmplant edilmiş iyonlar dislokasyonlar gibi yapı hatalarıyla etkileşerek bunların hareketini zorlaştırır ve önler,

- Yüzeğe yakın bölgeye zorla enjekte edilen atomlar kalıcı basma gerilmeleri oluşturur. Bu da, yüzey çatlaklarının aşınma koşullarında açılma eğilimini azaltır,

- İşlem esnasında azot iyonlarının krom ve vanadyum gibi alaşım elementleriyle birleşmesi sonucu yüksek sertliğe sahip nitrürler oluştururlar,

- İyon implantasyonu metallerin en üst yüzey bölgelerinin kimyasal afinitelerini azaltır, normal oksit gelişmesini teşvik eder, şeklinde sıralanabilir.

3.2.5.2 İyon İmplantasyonunun Diğer Yöntemlerden Farkları

İyon implantasyonu ile alaşım oluşumunu, nitrürasyon ve geleneksel termokimyasal işlemlerden ayıran çeşitli özellikler mevcuttur. Bu özellikler şöyle sıralanabilir;

- Yüksek enerjiye sahip (> 10 keV) iyon implantasyonu bileşiminde termodinamik bir sınırlama olmadan yüzeğe yakın bir bölgede özel bir atomik karışım oluşturur.

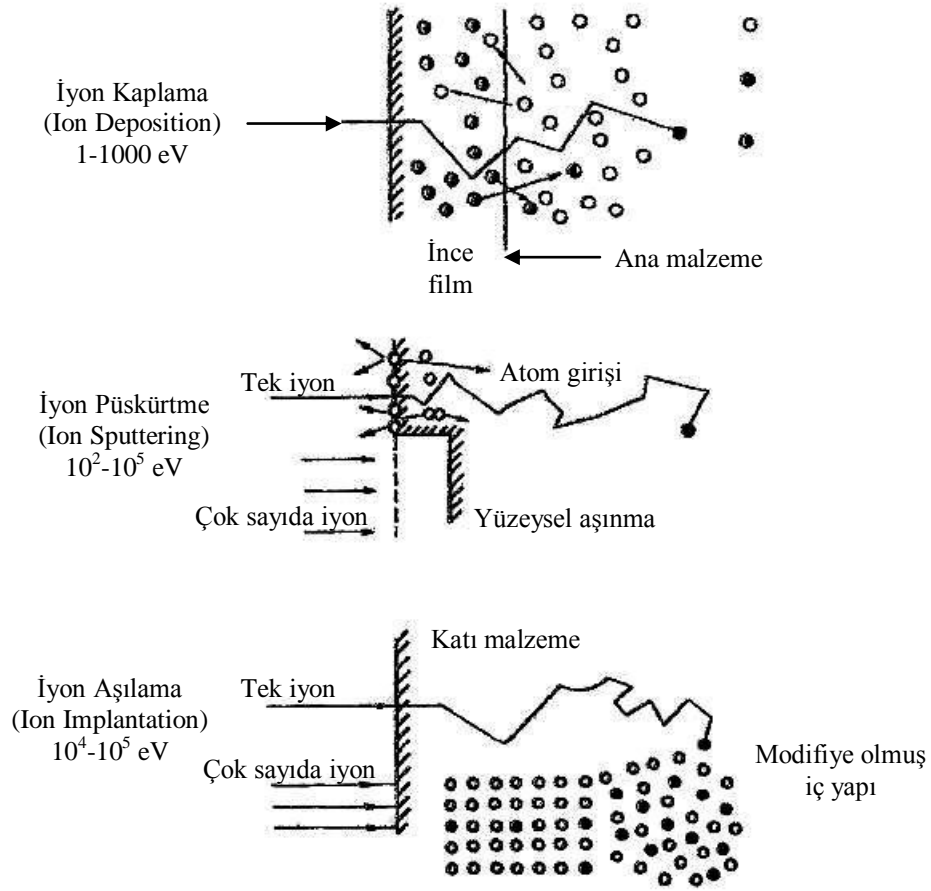
- Elde edilen derinlik ve yoğunluk profilleri, iyon akışı ve kinetik enerjinin optimize edilmesi ile kontrol edilebilir.

- Çarpan iyon ışınının neden olduğu atomik yer değişimi, atomik taşınımını teşvik eden büyük kafes hasarlarına yol açabilir.

- İşlem, kafes yapısı içinden önemli derecede atom çıkarma işlemidir.

- İyon implantasyonu atermal (ısılmayan) bir prosesdir.

- İyon implantasyon işleminin en önemli özelliği malzeme sınırlaması olmamasıdır, tüm metalik malzemelere uygulanabilir.



Şekil 3.9 Enerjilerine göre iyon bombardımanı etkileri

3.2.5.3 İyon İmplantasyonunun Avantaj ve Dezavantajları

İyon aşılama işleminin avantajlarını şu şekilde belirtmek mümkündür;

- Hemen hemen her elementin malzeme içerisine aşılması mümkündür.
- Malzeme sınırlaması yoktur, tüm metalik malzemelere uygundur.
- Herhangi bir termodinamik sınırlama olmadığından, difüzyon için yüksek sıcaklıklara ve kimyasal reaksiyonlara ihtiyaç yoktur.
- İşlem sıcaklığı düşük olduğundan ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' nin altında) malzemede herhangi bir çarpılma ve kırılma meydana gelmez.
- Son yapılan işlemdir, yüzeylerin parlaklığı işlem sırasında bozulmadığından tekrar parlatma gerektirmez.

- İyon aşılama bir kaplama yöntemi olmadığından yapışma, sıyrılma, dökülme gibi problemleri yoktur.
- Malzeme boyutlarında herhangi bir değişiklik meydana getirmediğinden, hassas toleranslara sahip parçalara uygulanabilir.
- Malzeme boyutunda büyüme ve yüzey bitirme işlemleri yoktur.
- İşlem vakum altında uygulandığından, malzemenin oksitlenme tehlikesi yoktur.
- Vakum işlemi temizdir, zehirli değildir.
- Bu yöntemle katı çözünebilirlik sınırı aşılabılır.
- Difüzyon tabakası yüzeyi ve iyon türlerine göre değişkendir.
- Alaşımlama difüzyon sabitinden bağımsızdır.
- Keskin ara yüzey olmaması nedeniyle adhezyon sorunu yoktur.
- Otomasyona elverişli olduğundan yüksek kontrol özelliği vardır.
- İşletme maliyeti düşüktür.

İyon aşılama işleminin dezavantajlarını şu şekilde belirtmek mümkündür;

- Yöntem bir vakum sistemi gerektirir.
- İyon aşılama sisteminin ilk kurulum maliyeti oldukça yüksektir.
- İyon aşılama oldukça sığ bir bölgede gerçekleşir.
- İşlem ışık hattı boyunca gerçekleştiğinden karmaşık geometrili parçaların aşılama mümkün değildir. Bu nedenle sadece görünen yüzeyler işlem görebilir. Bu problemin giderilmesine yönelik çalışmalar plazma ortamında iyon aşılama (PIII) tekniğinin gelişmesini sağlamıştır.

3.2.6 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu (Plazma Daldırma İyon Aşılama)

Plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII veya PI^3) yöntemi, yüksek enerjiye sahip iyonların yüzeye bombardımanı ile iyi bir yüzey modifikasyonu sağlar. PIII yüksek enerjili iyon destekli biriktirmede de (deposition) kullanılmaktadır. PIII

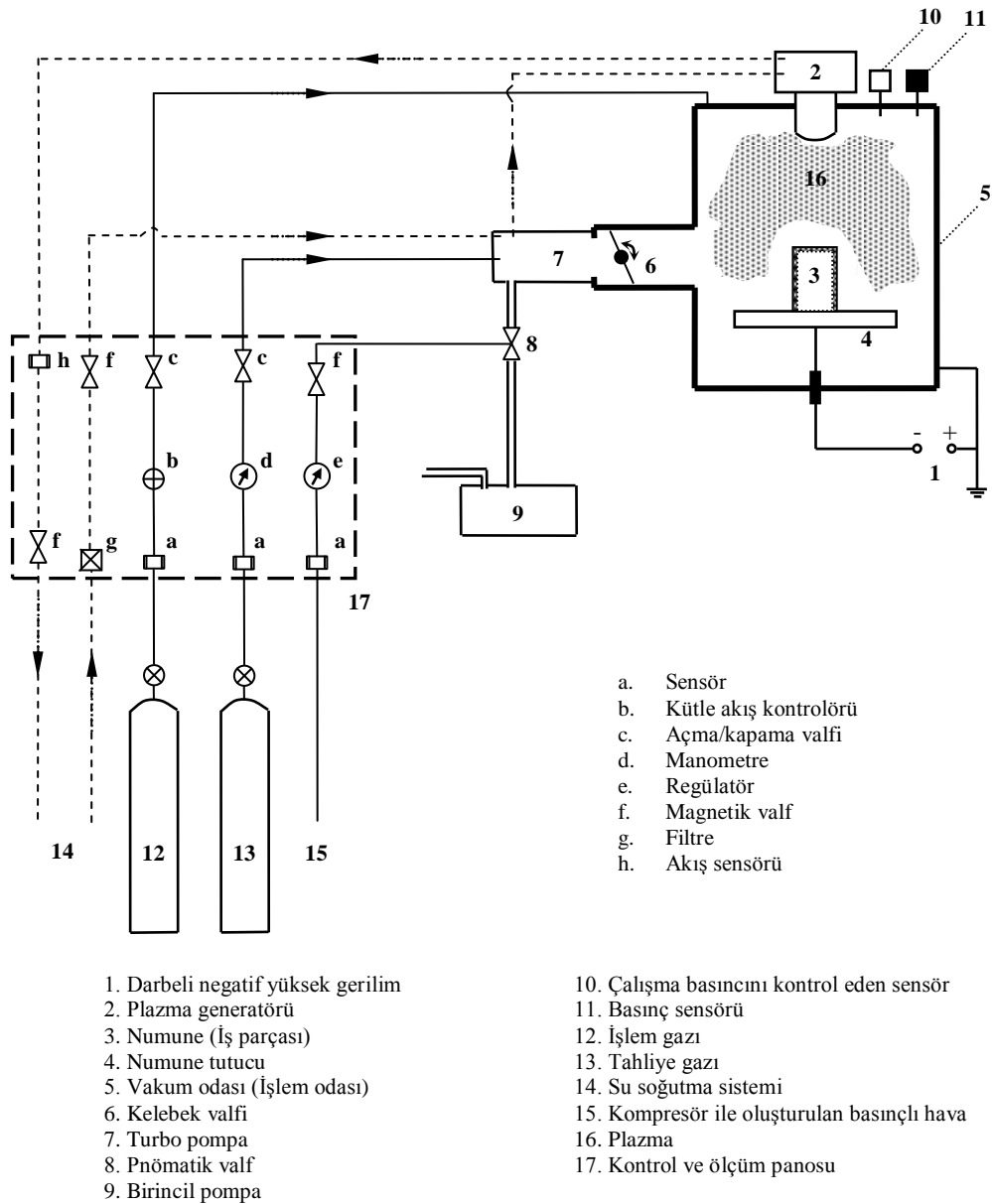
tekniki üzerine çalışmalar ilk olarak metal yüzeylerin paslanma ve aşınmaya karşı dayanıklılıklarının artması ve iletkenlerin elektriksel iletkenliklerinin artırılması ile başlamıştır. PIII yönteminin en önemli avantajı karmaşık geometrili parçaların yüzeylerinin iyileştirilebilmesidir. PIII, iyon implantasyonu ile plazma nitrüleme yöntemlerinin karma bir tekniği olarak ortaya çıkmıştır. PIII tekniği, iyon implantasyonu yönteminin çok sığ işlem tabakası oluşturması, karmaşık parçalarda işlemin uygulanmasının zorluğu gibi dezavantajları ortadan kaldırmak ve aynı zamanda plazma nitrülemeden daha düşük sıcaklıklarda uygulanabilen bir yöntem geliştirme çalışmaları sonucu ortaya çıkmıştır.

PIII ile metal yüzeylerin ıslahında azot, karbon ve bor gibi elementlerin iyonları metal yüzeylerine enjekte edilmektedir (aşılanmaktadır). PIII işleminde vakum ortamında bir darbeli doğru akım kaynağının negatif kutbu (katot) işlem görecektir parçaya bağlanır ve bir plazma üretici aracılığıyla plazma oluşturulur. Plazmanın oluştuğu işlem odasına işlem gazı verilir. İşlem gazı olarak genellikle N_2 (azot) kullanılmaktadır. Plazma içine giren N_2 molekülleri öncelikle plazma içindeki hareketli parçacıklara (örneğin elektron ve iyonlara) çarparak disosye olup atomlarına ve akabinde de iyonize olup iyon ve elektronlarına ayrılmaktadırlar. Oluşan işlem gazının iyonları (N^{+1}) tatbik edilen gerilim sonucu oluşan elektrik alanı etkisinde kalarak $\vec{F}=q\vec{E}$ kuvveti (yükü parçacığı hareket ettiren kuvvet) ile katoda (iş parçasına) yönelerek, belirli bir hız ve kinetik enerji ile iş parçasına (katoda) çarpırlar. Pozitif iyonlar negatif kutup olan iş parçasına çarpırlar parça yüzeyinden içeriye doğru difüze olurken, bir kısım enerji ısı enerjisine dönüşür ve iş parçasını ısıtır.

Plazma daldırmalı iyon implantasyonu (PIII), karmaşık geometrili nesnelere geleneksel ışık-hattı yöntemi ile iyon implantasyonu yapılamadığı için geliştirilmiştir. İyon implantasyonunda, üreteçten çıkan iyonlar bir ışık hattı (görüş hattı) boyunca doğrusal bir yol izleyerek implantasyonu yapılacak parçaya ulaşırlar. Bu durumda arzu edilen implantasyonunun gerçekleştirilebilmesi, parçanın ve iyon ışınının uygun şekilde yönlendirilmesine bağlıdır. Eğer parça yüzeyi düz değil de ayrıntılı bir geometriye sahip ise, iyonlar doğrusal yol izledikleri için yönlendirmeler yeterli olmaz ve yüzeyin her yerinde istenilen implantasyon sağlanamaz. Plazma daldırma iyon implantasyonunda ise işlem görecektir parça ne kadar karmaşık

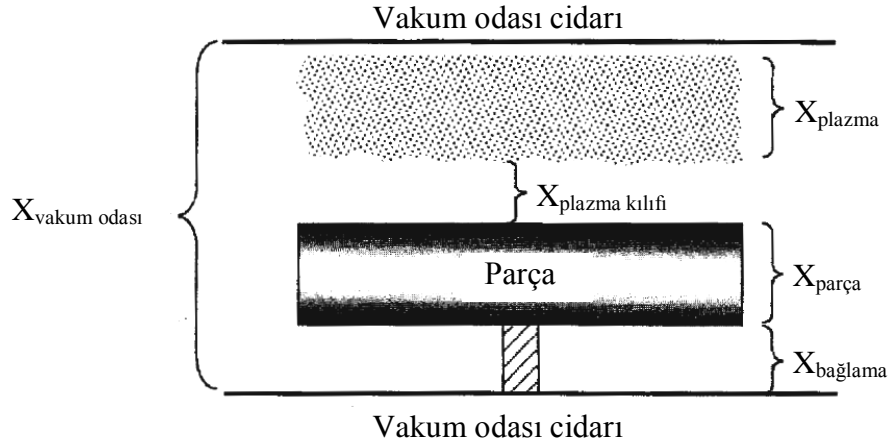
geometride olursa olsun, parça plazma halindeki iyon bulutu içerisinde daldırıldığı için parçanın yüzeyine veya yüzeylerine istenildiği gibi implantasyon işlemi yapılabilir.

Şekil 3.10'da PIII sisteminin şeması görülmektedir. Burada vakum odası, gaz besleme cihazı ve vakum oluşturma sistemi, plazma üretici, elektriki izoleli numune tutucu ve yüksek gerilimli darbe (şok gönderme) generatörü vardır.



Şekil 3.10 Plazma daldırma iyon implantasyonu sistemi şeması

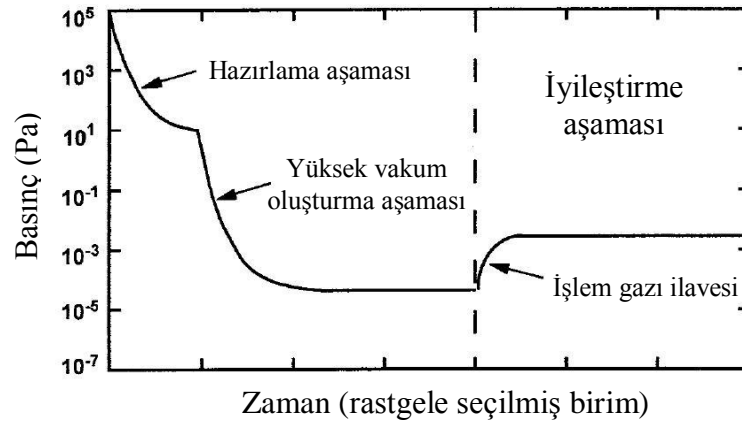
- Vakum odası: Vakum odası ölçüleri, plazmayı, plazma kılıfını, parçayı ve bağlama elemanı ölçülerini içerecek şekilde dizayn edilir. Vakum odası geometrisi silindir, dikdörtgen, kare veya zil formunda olabilir ve yere düşey veya yatay olarak yerleştirilerek dizayn edilir. Vakum odası paslanmaz çelik, karbonlu çelik ve Alüminyum malzemeden yapılmaktadır.



Şekil 3.11 Vakum odası ölçülerinin şematik gösterimi (X: mesafe) (Anders, 2000)

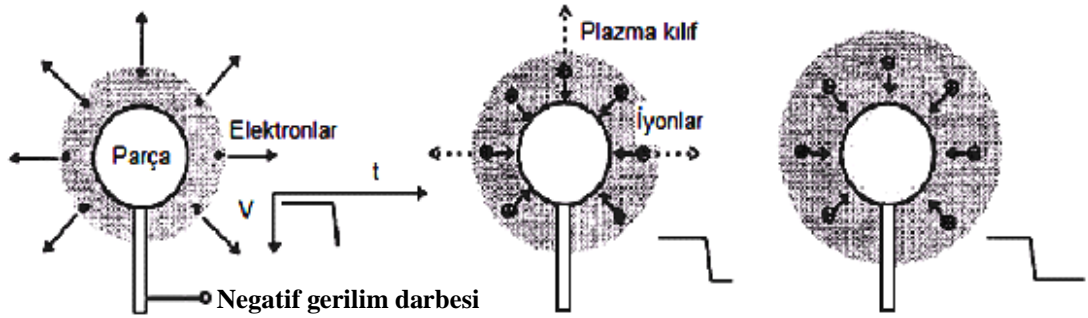
- Vakum oluşturma sistemi: Vakum çemberi içindeki basıncı $10^{-5} - 10^{-3}$ mbar ($10^{-3}-10^{-1}$ Pa) değerlere kadar düşürmeyi sağlar.

- Gaz besleme sistemi: İyonizasyonu sağlanacak gazı vakum odası içine vermeye yarar.



Şekil 3.12 PIII vakum ortamı oluşturmada yapılan pompalama işleminin üç aşaması (Anders, 2000)

- Yüksek gerilimli darbe (şok gönderme) generatörü: İş parçasına bu generatör ile birkaç kilovolttan 100kV'a kadar değişen negatif yüksek gerilimli darbe öngerilimi uygulanır. Uygulanan negatif gerilim elektronları iş parçasından uzaklaştırırken, artı iyonları plazmadan iş parçasına doğru hızlandırır. Literatürde darbe süresi birkaç saniyeden 150 μ s'ye kadar verilmiştir. Bu darbe tekrarlama frekansları birkaç Hertz'den 3kHz'e kadar değişmektedir. Plazma içindeki iyonlar iş parçasına doğru hızlandırılırlar ve numuneye implante edilirler. Bu işlem numune yüzeyinin her tarafına aynı zamanda yapılır. İş parçasının yalnızca numune tutucuya temas eden kısmı korunmuş olur. Şekil 3.13'te yüksek gerilim darbeleri esnasındaki işlem gösterilmiştir. Darbe esnasında meydana gelen elektrik alanında, iyonlardan daha hızlı hareket eden elektronlar negatif öngerilim ile kutuplanmış numuneden uzağa hızlandırılmaktadır.



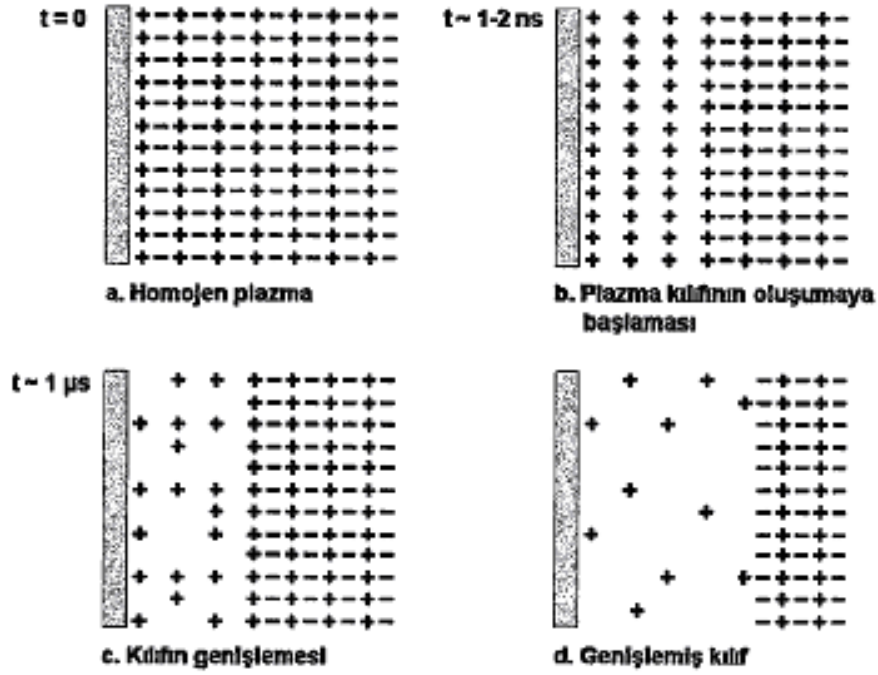
Şekil 3.13 Plazma kılıfı oluşturma sürecinin (Yüksek gerilim darbesi sırasındaki süreç) gösterim şeması; yüksek gerilim darbeleri numuneye uygulanıp; elektronlar geri püskürtülerek; iyonlar numuneye doğru hızlandırılmış ve plazma kılıfı genişlemiştir (Ensinger, 1998)

- Plazma üretici: Plazma birkaç teknik ile elde edilmektedir. En önemlileri öngerilim ince tellerle d.c. parlak boşalma, mikrodalga uygulama, çoğunlukla elektron atom savurucu rezonans biçimi ve kapasiteli veya indüktifli bağlantılı radyo frekanslıdır. En basit ve pahalı olmayan metot d.c. parlak boşalma metodudur. Öngerilim ince tellerle d.c. parlak boşalmalı yöntem, ilk plazma kaynaklı iyon implantasyonu (PSII) deneyleri için kullanılmıştır. Tipik olarak oldukça düşük iyon yoğunluğu sağlar. İnce tel plazma içerisinde metal kirlenmesi oluşturabilir. Bu tez çalışmasında kullanılan PIII sistemi bir mikrodalga üreteciye sahiptir.

İyon implantasyon tekniklerinin tipik özellikleri temel olarak düşük işlem sıcaklıklı teknikler olmasıdır. Bununla birlikte, işlenmiş bölge çok derin değildir. PIII aracılığıyla iyon implantasyonu çok düşük sıcaklıkta iyi şekilde gerçekleştirilebilir, fakat bu durumda iyon enerjisi, iyon akım yoğunluğu ve güç girişi düşük tutulmalıdır. Ayırıcı mıknatıslı ışın-hattı iyon implantasyonu ile kıyasla PIII 'nin tipik özelliği, iyon kütle ayırımının olmamasıdır. PIII temel olarak, görünüşü doğrusal olmayan bir tekniktir. Kompleks şekilli iş parçaları işlenebilir. Üç boyutlu numune işleme, iyon ışın demeti kullanma, ayırıcı mıknatıslı ışın-hattı gerektirmez. PIII ekipmanı geleneksel iyon implantasyon ekipmanından böylece daha basittir ve daha ucuzdur. Büyük ve ağır nesnelere kontrol altında tutmak oldukça kolaydır. Sadece iş parçası tablası üzerine yerleştirilmeleri zorunludur.

PIII işleminde yarı iletkenler için düşük gerilim değerleri kullanılırken, metalürjik uygulamalar için yüksek değerler kullanılır. Fiziksel açıdan bakıldığında iş parçasına uygulanan gerilimin bir alt sınırı olmamakla birlikte, ark oluşumu gibi nedenlerle üst sınırı vardır. Gerilimin puls şeklinde uygulanmasının temel sebebi, yüzeydeki ark oluşumunun önlenmesidir. Bu nedenle puls süresi, ark oluşumu için gerekenden kısa olmalıdır. Diğer bir sebep ise plazmanın yeniden toparlanmasına izin vermek yani iş parçası etrafındaki plazma kılıfını taze iyonlarla doldurarak, işlemin sürekliliğini sağlamaktır. Şekil 3.14'te plazma kılıfı içindeki iyon ve elektronların zamana bağlı davranışları şematik olarak gösterilmiştir.

Şekil 3.14 (a)'da homojen bir plazmaya daldırılmış iş parçası gösterilmektedir. PIII işleminde, iş parçası plazmaya daldırılır ve plazma potansiyeline göre daha yüksek negatif gerilime puls edilir. Uygulanan yüksek negatif gerilim elektronları iş parçasından uzaklaştırırken, pozitif iyonları plazma üreticisinden iş parçasına doğru yönlendirir, bu sayede iş parçası etrafında plazma kılıfı oluşturularak implantasyon gerçekleştirilir (Şekil 3.14 b). Zaman geçtikçe Şekil 3.14(c) ve Şekil 3.14 (d)'de görüldüğü gibi iyonlar implante edilir ve plazma homojenliğini yitirir. Plazmanın yeniden homojen hale gelmesi, gerilimin kesilip tekrar yüklenmesi (puls edilmesi) ile mümkündür ve PIII işlemi bu şekilde devam eder.

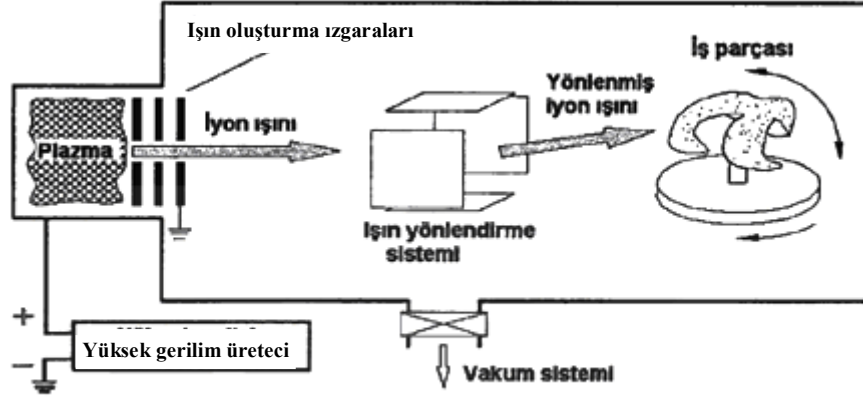


Şekil 3.14 Plazma kılıfı içindeki iyon ve elektronların zamana bağlı davranışları
(Anders, 2000)

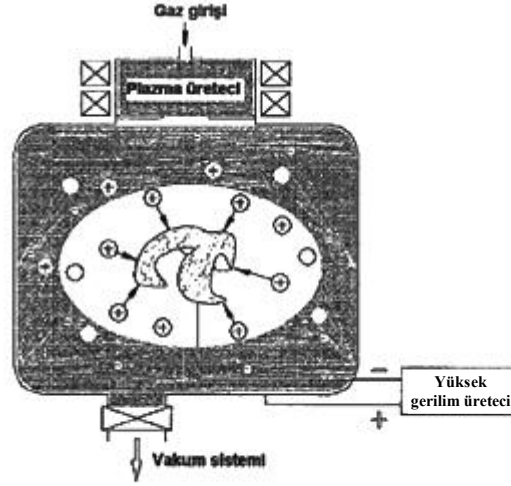
3.2.6.1 Geleneksel İyon İmplantasyonu İle Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Karşılaştırılması

Geleneksel iyon implantasyonu yöntemi, plazmadaki iyonların hızlandırma ızgaralarından geçirilerek hızlandırılması ve iyon ışını demeti halinde bir ışık hattı boyunca iş parçası yüzeyine bombardıman edilmesi esasına dayanır. Bir başka deyişle; iyonlar malzeme yüzeyine dik gelirler ve görüş hattı boyunca yüzeyden içeriye girerler. Eğer iş parçası düzlemsel değilse, yani karmaşık bir geometriye sahipse, bütün yüzeylerinin aşılabilmesi için iş parçasının implantasyonu sırasında parça geometrisine uygun olarak döndürülmesi gerekir. Bu da yöntemde karmaşıklık katar ve işlem maliyetini yükseltir (Şekil 3.15 a). Plazma daldırma iyon implantasyonu, geleneksel iyon implantasyonu teknolojisinden farklı bir sistemdir. PI^3 yöntemi, geleneksel iyon ışını implantasyonu yönteminde bulunan görüş hattı kısıtlamasını giderir. PIII tekniğinde, yüzeyi implantasyona tabi tutulacak iş parçası plazma ortamına daldırılır. Parçaya darbeler (puls) halinde uygulanan yüksek negatif

gerilim, artı yüklü iyonları elektrik alanı kuvvetinin etkisiyle numune yüzeyine çarptırarak implantasyon gerçekleştirilir (Şekil 3.15 b).



(a) Geleneksel iyon aşılama sisteminin şematik gösterimi

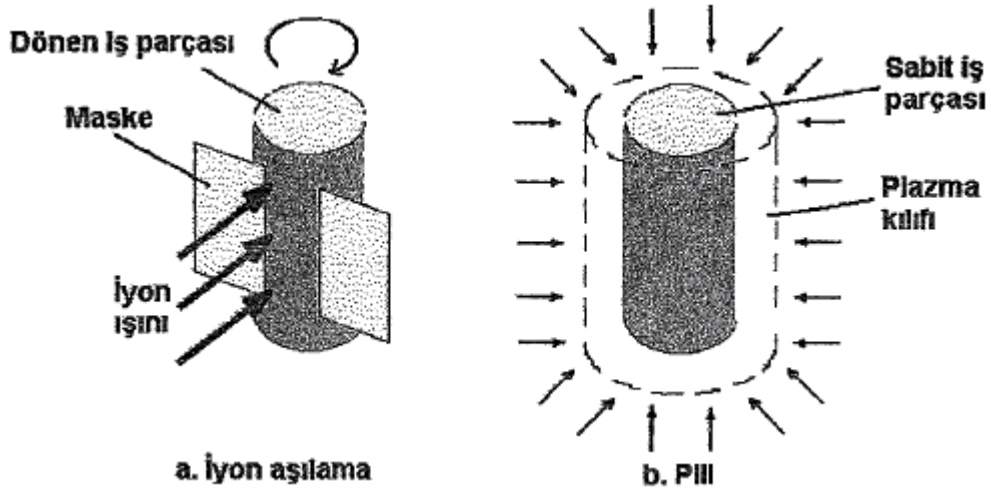


(b) Plazma ortamında iyon aşılama sisteminin şematik gösterimi

Şekil 3.15 Geleneksel iyon implantasyonu ve PIII sistemlerinin şematik olarak karşılaştırılması (Saklakoğlu, 2004)

Geleneksel iyon implantasyonunda gelen iyon ışını yüzeye dik çarptığı zaman implantasyon en iyi seviyede gerçekleşir. İyon ışınının gelme açısının normal yüzeye göre en fazla 20° ile 30° 'lik sapma yapmasına izin verilebilir ve bunun için iş parçasında maskeleme kullanılmalıdır. Geleneksel iyon implantasyonunda, yüzeydeki iyon dozunun homojenliğini sağlamak için maskeleme yapmak gerekir (Şekil 3.16 a). Aksi halde implantasyon sırasında implantasyondan ziyade yüzeyden saçılma meydana gelir. İş parçası maske kullanımı için yeterince simetrik bir yapıya

sahip olsa bile, maskeleye işlemi sistem performansını düşürür, çünkü maskenin üstünden sıyrılan ışın parçası üretim veriminde bir kayıp oluşturur. Bunun yanında, maskenin malzemesi iş parçası malzemesinin aynısından yapılmadığı sürece maskenin saçılması iş parçasını kirletebilir. PIII sisteminde iyonlar, yüzeye dik gelir. Dolayısıyla PIII sistemi, geleneksel ışık hattı sisteminin ışık hattı sorununu giderdiği gibi doz sorununu da çözmüş olur (Şekil 3.16 b) (Anders, 2000).

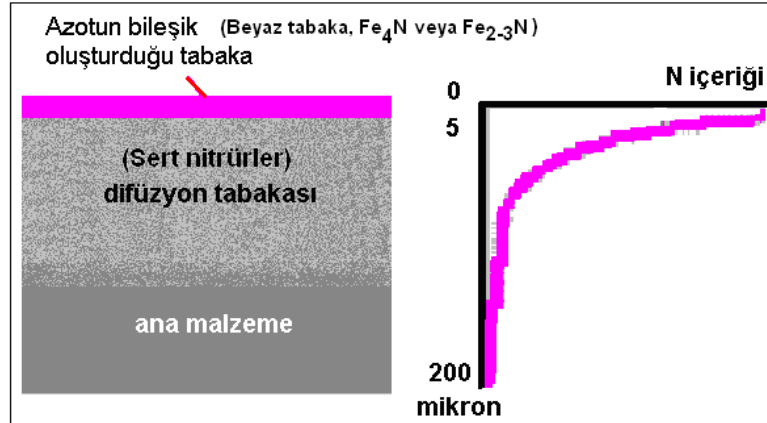


Şekil 3.16 İyon implantasyonu ve PIII'nin şematik olarak karşılaştırılması (Anders, 2000)

3.2.6.2 Plazma Nitrürleme İle Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Karşılaştırılması

Plazma daldırma iyon implantasyonu, ilk olarak büyük parçaların azot iyon implantasyonu için geliştirilmiştir. İlk bakışta bir azot PIII sistemi, metal parçaların yüzey sertleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan plazma nitrürleme sisteminden farksızmış gibi görünebilir. İki yöntem arasındaki fark, iş parçası yüzeyine gelen gerilim ve ortalama güç yoğunluğudur. Plazma nitrürleme (DC) nispeten düşük gerilim ve çok yüksek akım gücü kullanır. Bu durum, iş parçası üzerinde oldukça büyük bir ortalama güç yoğunluğu oluşturarak iş parçasını 500°C'tan daha yüksek sıcaklıklara ulaştırır. Bu yüksek sıcaklık, azotun iş parçası yüzeyinden içeriye birkaç milimetreden daha fazla difüze olmasına neden olur. PIII'da çok yüksek bir gerilim

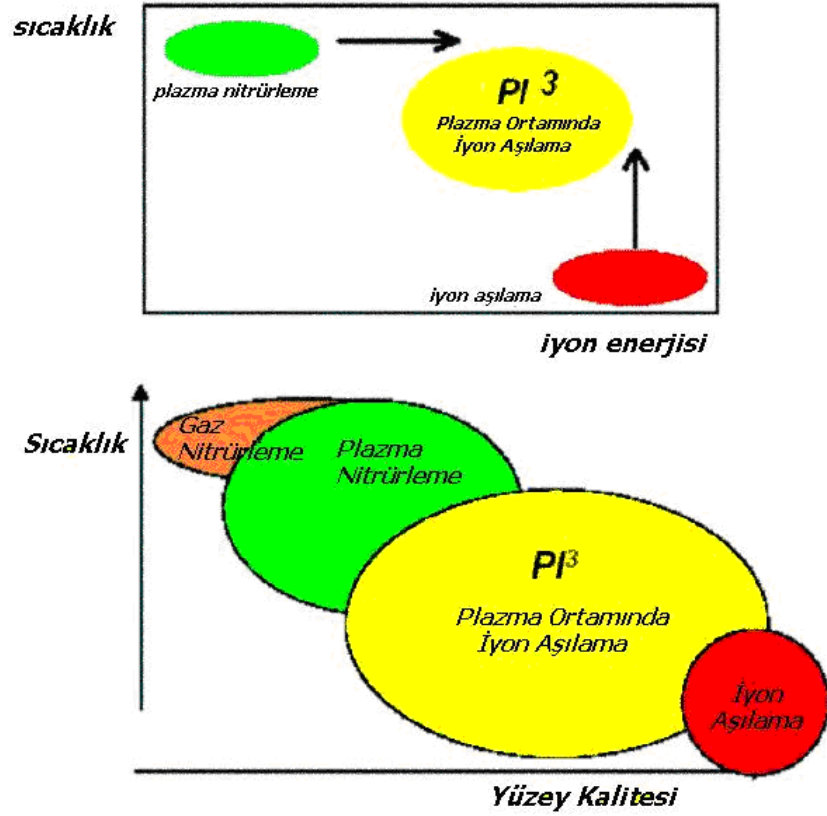
üretici kullanılır, tepe akımı yeterince büyük olmasına rağmen puls monitörünün DC (Dogru Akım) şarj ünitesi zaman ortalamalı akımı sınırlandırır ve böylece iş parçası üzerindeki ortalama güç yoğunluğunu azaltır. Nitrüleme yöntemiyle yüzey sertleştirmenin getirileri tartışılmazdır. İşlem teorik olarak 400-600 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen, elektriksel olarak iletken malzeme yüzeyine azot arayer atomunun yayınma işlemidir.



Şekil 3.17 Nitrülemenin şematik tanımı (Saklakoğlu, 2004)

PIII yöntemi, plazma nitrülemeye göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Bu ise ana malzemenin yapısını değiştirmeden ve hemen hemen hiç çarpılma gerçekleşmeden işlemin tamamlanması anlamına gelir. Yani, son işlem olarak uygulanabilir. PIII yönteminde genellikle saf azot kullanılır ve işlem plazma nitrülemeden yaklaşık üç kat daha düşük basınçta gerçekleştirilir. İyonlar yüksek gerilim darbeleri ve düşük basınç ortamında iş parçası yüzeyine hızla çarparak yüzeyden içeriye girerler. Şekil 3.18 (a)'da iyon enerjileri ve işlem sıcaklığı açısından plazma nitrüleme, geleneksel iyon implantasyonu ve PIII yöntemi karşılaştırmalı olarak gösterilmektedir.

Şekil 3.18 (b)' de PIII' de işlem sıcaklığına bağlı olarak yüzey kalitesi değişimi diğer yöntemlerle karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Yüzey kalitesinin oda sıcaklığı yöntemi olan iyon implantasyonuna (aşılmaya) çok yakın olması, yöntemin büyük bir avantajını oluşturmaktadır.



Şekil 3.18 PIII sıcaklığına göre (a) iyon enerjisi ve (b) yüzey kalitesinin karşılaştırılması (Saklakoğlu, 2004)

3.2.6.3 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu'nun Avantajları

Plazma daldırma iyon implantasyonu'nun avantajları şu şekilde sıralanabilir:

- Düşük sıcaklıkta uygulanabildiğinden malzemenin şekil değişikliği (deformasyonu) söz konusu değildir. İhmal edilebilir düzeyde distorsiyona sebep olur.
- Vakumda uygulandığı için malzemenin oksitlenme tehlikesi yoktur. İşlemden sonra malzemenin korozyon direnci yükselir.
- İşlem sıcaklıkları ayarlanabilir ve kontrol edilebilir.
- 150 – 500 °C arasında işlem gerçekleştirilebilir.
- Bu bir katmanlama ve kaplama yöntemi değildir. Katmanlama ve kaplama yöntemlerindeki yapışma sorunu ve kullanım sırasında kaplanan malzemenin dökülmesi problemi implantasyon tekniğinde yaşanmaz. Çünkü Plazma Daldırma

İyon İmplantasyonu'nda yapışma söz konusu değildir. İyon implantasyonunda yüzeyde meydana gelen yapısal değişiklik ile implante edilen malzeme ana malzemenin bir parçası durumunu alır.

- Cilalanmış yüzeylerin parlaklığı bozulmaz, işlemden sonra tekrar parlatmak gerekmez.

- Malzeme boyutlarında hiçbir şekilde değişikliğe neden olmadığı için çok sıkı toleranslara sahip hassas aletlere, makine parçalarına da uygulanabilir. Son işlem olarak uygulanabilir.

- İmplantate edilen malzemelerin çalışma ömürleri fevkalade artar (Ortalama olarak 6-20 kat artar).

- Temiz ve çevreci bir işlemdir, siyanürlü kimyasallar ve amonyak gazı kullanılmaz.

3.2.6.4 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Dezavantajları

Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu'nun dezavantajları ise şunlardır:

- Termomekanik işlemlerde değişime uğramış bölgenin derinliğinin 20-3000 μm olduğu düşünülürse, plazma daldırma iyon implantasyonu'nda değişime uğramış bölgenin derinliği çok sığdır (0.1-2 μm).

- Yüksek yatırım maliyeti spesifik yüzeyin son derece önemli yada yüksek güvenilirlik gerektiren parçalara uygulanabilirliği ile sınırlıdır.

- Geleneksel iyon aşılama yarı iletken uygulamalarda kullanılan kütle ayırıcı sistem PIII'de yoktur.

- Pratik uygulamalarda gerilim belirli sınırlar içerisinde uygulanabilmektedir.

- Aşılana iyon dozunun işlem sırasında tam olarak tespiti zordur.

3.2.6.5 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonunun Uygulama Alanları

Tüm dünyada ileri araştırma laboratuvarlarında plazma daldırma iyon implantasyonu tekniği üzerinde araştırmalar sürdürülmektedir. Günümüzde, iyon

aşılama malzemelerin mekanik ve kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesinde güçlü bir metot olarak tanımlanmaktadır. Yarı iletken endüstrisinde iyon aşılama uygulaması transistörlerin, metal oksit yarı iletkenlerin, diyodların ve kapasitörlerin imalinden bugünün mikroişlemci cihazlarının üretimine kadar yaygın şekilde uygulanmaktadır. Yeni aşılama tekniklerinin geliştirilmesi ile iyon aşılamanın kullanım maliyetleri daha ekonomik hale getirilmiş ve endüstriyel uygulamaları artmıştır.

Aşınma dayanımı, sertlik, sürtünme, yorulma ömrü, kırılma gevrekliği, oksidasyon (korozyon) dayanımı, hidrojen kırılma dayanımına karşı dayanım ve optik özellik gibi bazı yüzey karakteristiklerinin iyileştirilmesi için başta metal malzemeler olmak üzere daha çok çelik, seramik, titanyum gibi malzemelere uygulanan PIII yöntemi oldukça iyi yüzey özellikleri sağlamıştır.

PIII yöntemi, ticari alanda varlığını sürdürebilir uygulamaların başında gelen bir yöntemdir. PIII sistemiyle özellikle mekanik uygulamalarda geniş ölçekli boyutlarda ve karmaşık yapılarda yüksek verim elde edilebilmektedir. Yani büyük, ağır, geniş ve karmaşık iş parçalarının yüzey özelliklerinin iyileştirilmesinde PIII yöntemi geleneksel iyon ışını implantasyonu yöntemine nazaran daha avantajlıdır. Aynı zamanda mikro elektronik uygulamalarda da isteğe göre düşük iyon bombardıman enerjileri ile yüksek verim elde edilebilmektedir. PIII'nin kullanım alanları şu şekilde özetlenebilir:

- Medikal alanda; kalça, diz protezlerinde, total eklem implantlarında (bilek, omuz, parmak) 316L paslanmaz çelikten yapılan kırık kalça ve uzun kemiklerde kullanılan sıkıştırma protezlerinin bio-uyumlulukları iyileştirilir. Ömürleri 10–20 kat artar.

- Plastik sanayinde, ekstrüzyon kalıplarında, vida ve kovanların korozyon aşınmaya maruz kalan kısımlarında, plastik ürünlerin kesilmesinde kullanılan kesicilerde ömürleri 5 ila 10 kat artar.

- Tekstil sanayinde kullanılan kılavuz ve kesici bıçaklarda, ömürleri 3 ila 6 kat artar.

- Hassas rulman ve rulman yataklarında, dişlilerde (helikopter, uçak, roket) ömürleri 10 kat artar.

- Cerrahi bıçaklarda, protezlerde; bu malzemelere implantasyonların yapılmasıyla verimleri, biyouyumları artar ve dokuların enfeksiyon kapma riski azalır.

- Elektronikte kullanılan çeşitli metallere elde edilen tellerin tungsten karbürden yapılmış tel çekme kalıpları implantasyon yapılarak ömürlerinde 4-5 kat iyileşme sağlanabilir.

Kaplama teknikleri ile PIII'nın kombinasyonu bugünkü endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Son zamanlarda, bir krom kaplama şirketi gerçek bir uygulamada nitrojen-PIII'sı geliştirmiştir. Kalın elektrot kaplanmış sert kromun ömrü yeteri kadar çok arttırılabilir. Şu anda değerlendiriliyor olan diğer başarılı örnek, otomotiv endüstrisinde alüminyum alaşımlı motor parçalarının sert karbon filmlerinin kimyasal buhar prosesi ile PIII'nın kombinasyonu olan işlemdir. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) ve kimyasal buhar biriktirme (CVD) teknikleri ile kombinasyonunda PIII için beklenilebilir en iyi olanaktır.

PIII ile malzemenin iç kısmına difüzyon belli bir yere kadar ulaşır. Kaplama teknikleri ile PIII'ün kombinasyonunda hem implantasyon, hem de metal buharlaşmayla film oluşturma işlemleri beraber kullanılır. Kaplama teknikleri ile PIII'ün kombinasyonunda, ince bir tabakanın işlenmiş bir yüzey üzerinde birikmesiyle, tabaka ve parçanın iç karışımını sağlamak amacıyla iyon bombardımanına maruz bırakılması işlemi gerçekleştirilir.

BÖLÜM DÖRT

TİTANYUM VE ALAŞIMLARININ ÖZELLİKLERİ

4.1 Giriş

Saf olmayan titanyum dioksit ilk kez 1791 yılında William Gregor tarafından Devon, İngiltere’de siyah kumlardan beyaz metal oksit olarak ayrıştırılmıştır. Gregor’un analizlerine göre siyah kumlar %51 demir dioksit, %45,25 titanyum oksit içermekteydi. O an için bu beyaz oksitin keşfi fazla bir heyecan yaratmamıştı, fakat 1795 yılında Martin Klaproth’un bu materyalin Macar ve Çek rutil rezervlerinden alınan örneklerle benzer özellikler taşımasını açıklamasıyla önem kazanmaya başlamıştır (İçdem, 2007).

Oksijen ve azota olan ilgisinden dolayı titanyumun saf olarak elde edilmesi yüksek bir teknoloji gerektirmiştir ve bu sorun 1938–1940 yılları arasında Dr. Kroll’un geliştirdiği ve Kroll yöntemi adı verilen işlemle çözülebilmiştir. Bu işlem, titanyum tetra klorürün koruyucu atmosfer ortamında magnezyum ile indirgemesine dayanır. Bu yöntemle elde edilen titanyumun yapısı sünger gibi gözenekli olduğundan metale “titanyum süngeri” de denilmektedir (İçdem, 2007).

Titanyum, yer kabuğunda bulunma miktarına göre metaller arasında demir, alüminyum, magnezyumdan sonra 4. sırada elementler, sırasında ise 9. sırada yer almaktadır. Titanyum element olarak yer kabuğunun % 0,6 ‘sını oluşturmaktadır. En önemli mineral kaynakları İlmenit (FeTiO_3) ve Rutil (TiO_2) dir (İçdem, 2007).

Titanyumun diğer metalik malzemelerle karşılaştırıldığında onun mükemmel özelliklerinden dolayı ticari önemi bugün de devam etmektedir. Titanyum ve alaşımlarının maliyeti yaygın olarak kullanılan metallerden daha fazladır, çünkü bunların cevherlerinden elde edilmeleri zordur ve üretimlerinde çok gelişmiş ergitme ve üretim tekniklerinin kullanılması gerekmektedir. Titanyum alaşım üretiminin yüksek maliyeti, prensip olarak bu metalin yüksek reaktifliği ve oksijen, azot, hidrojen ve karbona duyarlılığının bir sonucudur. Titanyum alaşımlarının yüksek mekanik dayanımın ağırlığa oranı ve yüksek sıcaklık özellikleri uçak endüstrisinde

çok büyük öneme sahiptir. Titanyumun mükemmel korozyon direnci bu metali kimya ve yiyecek endüstrilerinde kullanışlı hale getirmiştir. Titanyum ve alaşımları için yeni kullanımlar sürekli araştırılmakta ve keşfedilmektedir (Smith, 1993).

Son yıllarda ise titanyum ve alaşımlarının, medikal ve dental alanlardaki kullanımında ciddi bir artış görülmektedir. Genel olarak titanyum kullanımı uzay uçak ve deniz sanayi alanlarında yoğunlaşmıştır. Son otuz yılda metalin yeni işleme yöntemlerindeki gelişmesine paralel olarak biyomedikal aparatlardaki ve dental implantlardaki kullanımı artmaktadır (İçdem, 2007).

Günümüzde biyomalzeme olarak en yaygın kullanılan titanyum alaşımı Ti6Al4V'dur. Ti6Al4V alaşımı ağırlıkça %5.5-6.5 alüminyum, %3.5-4.5 vanadyum ve geri kalan miktarda titanyumdan oluşur. Yapıda bulunan alüminyum α fazını stabilize edip α fazından β fazına geçiş sıcaklığını artırırken, vanadyum ise β fazını stabilize etmektedir (Park ve Lakes 1992).

4.2 Genel Özellikleri

Mendelef'in periyodik cetvelinin 4. periyodun 4 grubunda olan Titanyum 22 atom numarasına ve 47,9 atom ağırlığına sahip olan bir geçiş elementidir. Titanyumun elementel halde bazı temel fiziksel özellikleri Tablo 4.1'te özetlenmiştir (Lutjering ve Williams, 2007).

Tablo 4.1 Elementel titanyumun fiziksel özellikleri (Zhecheva Shaa, Malinov, Long, 2005).

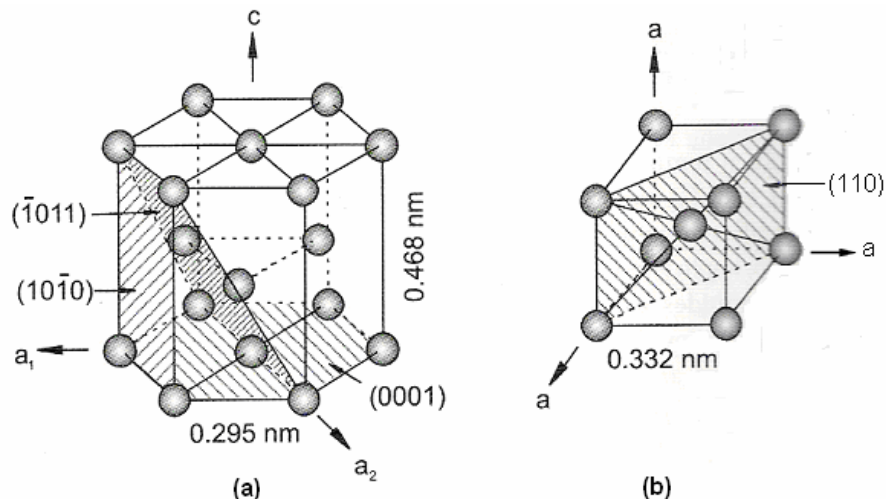
Element	Sembolü	Atom Numarası	Atom Ağırlığı (g)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kaynama Noktası (°C)	Ergime Noktası (°C)
Titanyum	Ti	22	47,9	4,5	3130	1668

Titanyum oldukça hafif bir metal (yoğunluğu = 4,51 g/cm³) olmasına karşın oldukça yüksek mukavemet değerlerine sahiptir. Titanyumun sahip olduğu bazı temel özellikler diğer metaller ile karşılaştırılmalı olarak Tablo 4.2' de verilmiştir.

Isıl genleşme katsayısı diğer metallere nazaran düşük olduğu görülmektedir. Titanyum ve alaşımlarının düşük yoğunluklarına oranla yüksek mukavemete ve düşük ısı genleşme katsayısına sahip olmaları uçak-uzay mühendisliği ve otomotiv mühendisliğinde cazip malzeme seçeneği olmalarını sağlamaktadır (Lutjering ve diğerleri, 2007).

Titanyum ve alaşımlarının özgül mukavemet değerleri çelik ile karşılaştırıldığında yüksektir. Al ve V gibi alaşım elementleri ile alaşımlandırılarak mukavemeti artırılabilir (Lutjering ve diğerleri, 2007).

Titanyum iki allotropik forma sahip bir malzeme olup 882 °C ve erime noktası olan 1668 °C arasında hacim merkezli kübik (HMK) yapıdaki β fazı kararlı olup, 882 °C altındaki sıcaklıklarda sıkı paket hekzagonal (SPH) yapıdaki α fazındadır (Brown ve diğerleri, 1996). Şekil 4.1'de α ve β fazlarının kristal yapıları ve kafes parametreleri verilmiştir. Saf titanyum için α fazından β fazına geçiş sıcaklığına “ β dönüşüm sıcaklığı adı verilir ”.



Şekil 4.1 a) α titanyumun b) β titanyumun kristal yapıları ve kafes parametreleri (Brown ve Lemons, 1996).

Tablo 4.2 Titanyumun diğ er metall erle karşı laştırıl malı bazı özellikleri (Lutjering ve diğ erleri, 2007).

Özellikler	Ti	Fe	Ni	Al
Ergime Noktası (°C)	1668	1538	1455	660
Allotropik dönüşüm sıcaklığı (°C)	$\beta^{882} \rightarrow \alpha$	$\gamma^{912} \rightarrow \alpha$	-	-
Kaynama Noktası	3130			
Kristal Yapısı	HMK \rightarrow HSP	YMK \rightarrow HMK	YMK	YMK
Elastiklik Modülü	115	215	200	72
Akma Mukavemeti (Mpa)	1000	1000	1000	500
Yoğunluk (g/cm³)	4,5	7,9	8,9	2,7
Korozyona Direnç	Çok yüksek	Düşük	Orta	Yüksek
Oksijenle Reaktifliği	Çok yüksek	Düşük	Düşük	Yüksek
Fiyat	Çok yüksek	Düşük	Yüksek	Orta

4.3 Ticari Saf Titanyum

% 98,635'den % 99,5 aralığında titanyum içeriğine sahip saf titanyum ürünleri aslında korozyon direnci için kullanılmaktadır. Alaşımınmamış titanyumda esas elementler demir ve arayer elementleri karbon, oksijen, azot ve hidrojenidir (ASM, 1990).

Ticari saf titanyumun prensip sınıflarının kimyasal kompozisyonları ve uygulamaları Tablo 4.3'de verilmiştir. Ticari saf titanyumun mekanik dayanımı azdır ancak titanyum alaşımlarından daha ucuz ve korozyona karşı dirençlidir. Ticari saf titanyum pek çok kimyasal ortamlara karşı mükemmel dirence sahiptir. Nitrik asit, nemli klor, klor çözeltileri, klorlanmış organize bileşikler ve inorganik klor çözeltileri ve özellikle sıcak klor çözeltilerine karşı dirençlidir. Titanyum kullanımında artışın görüldüğü yer petrol proses endüstrisi ve özellikle ısı değiştiricilerdir. Titanyum rafineelerde kullanılır, çünkü sülfidler, kloritler ve petrol rafine etmede karşılaşılan pek çok diğer kimyasallara karşı dirençlidir. Alaşımsız titanyum için ortalama mekanik özellikler Tablo 4.4' da verilmiştir.

Tablo 4.3 Ticari saf titanyumların kimyasal kompozisyonları ve tipik uygulamalar

<i>% Ti</i>	<i>% C</i>	<i>% Fe</i>	<i>% N</i>	<i>% O</i>	<i>% H</i>	<i>Tipik uygulamalar</i>
99,5	0,08	0.20	0.03	0.18	0.015	Uçak iskeletleri, kimyasallar, deniz suyu arıtma ve marine parçaları, plaka tip ısı değiştiriciler, soğuk bükme veya preslenmiş parçalar, platine edilmiş anotlar; yüksek şekillendirilebilirlik.
99,2	0,08	0.25	0.03	0.20	0.015	Uçak iskeletleri, uçak motorları, marine kimyasal parçaları; ısı değiştiriciler, kondansatör ve buhar boruları; şekillendirilebilirlik.
99,2	0,08	25	0.05	0.30	0.015	Kimyasal marine, uçak iskeleti ve şekillendirilebilirlik, dayanım, kaynaklanabilirlik, ve korozyon direnci gerektiren uçak motor parçaları.
99	0,08	0.50	0.50	0.40	0.015	Kimyasal, marine, uçak iskeleti ve uçak motor parçaları, cerrahi parçalar, yüksek hız fanları, gaz kompresörler; iyi şekillendirilebilirlik ve korozyon direnci yüksek dayanım.

Tablo 4.4 Ticari saf titanyumun mekanik özellikleri

<i>Yoğunluk</i> (kg/m^3)	<i>Elastik</i> <i>modülü</i> (kN/mm^2)	<i>Poisson</i> <i>oranı</i>	<i>Isı İletim</i> <i>Katsayısı</i> (W/mK)	<i>Çekme</i> <i>Muk.</i> (N/mm^2)	<i>Akma</i> <i>Muk.</i> (N/mm^2)	<i>Uzama</i> (%)	<i>Termal</i> <i>genleşme</i> <i>katsayısı</i>
4510	100-120	0.33	21,9	234	138	54	$8-10 \cdot 10^{-6}/K$

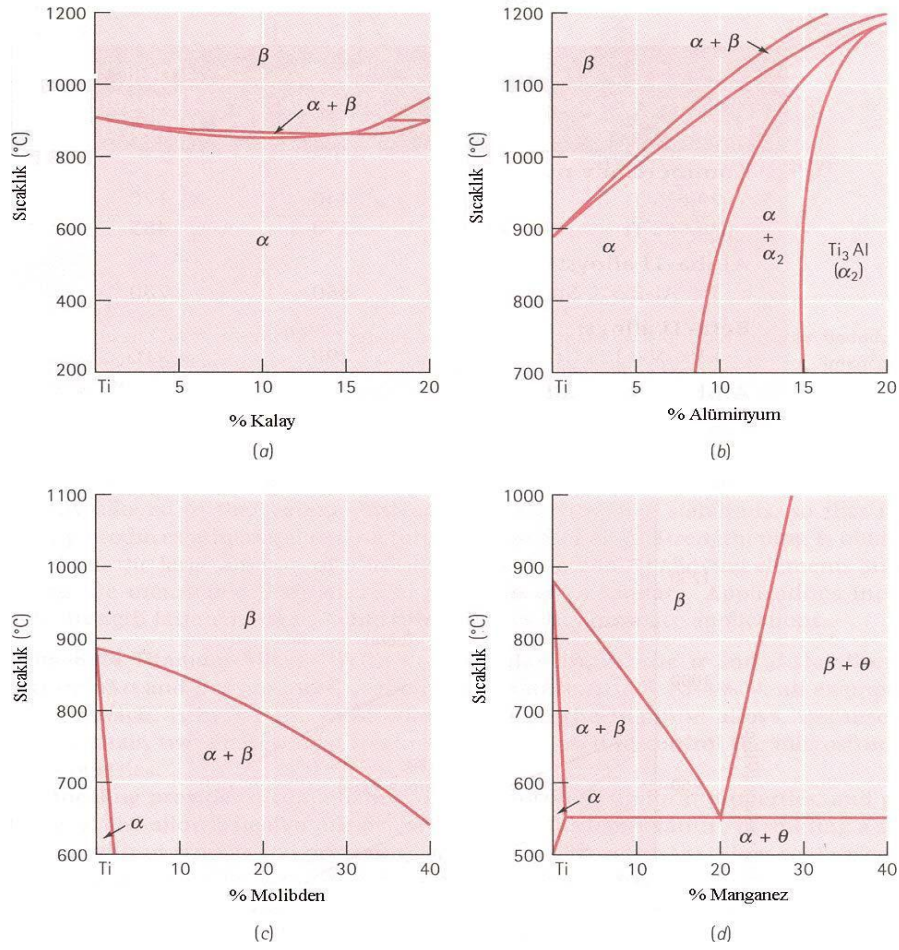
4.4 Titanyum Alaşımlarının Sınıflandırılması

Titanyum alaşımları yapısında buldukları fazlara göre; α , $\alpha + \beta$ alaşımları ve β alaşımları olmak üzere başlıca üç gruba ayrılmaktadır. α alaşımının tüm yapısında α fazı bulunurken, β alaşımlarının yapısında büyük ölçüde β fazı bulunmaktadır. $\alpha + \beta$ alaşımları ise oda sıcaklığındaki yapılarında hem α hem de β fazı bulundurlar. Yapısında β fazından daha fazla α fazı içeren alaşımlara alfaya yakın (near alpha) alaşımlar denilmektedir (ASM, 1990).

Kalay (Sn), alüminyum (Al), molibden (Mo), zirkonyum (Zr) ve mangan (Mn) gibi alaşım elementleri katı çözelti sertleştirmesi sağlar ve allotropik dönüşüm sıcaklığını değiştirir Şekil 4,2.

Tablo 4.5 Titanyumun alaşım elementleri ve titanyumun yapısına etkileri (Zhecheva ve diğerleri, 2005).

Alaşım Elementi	Oranı %	Yapıdaki Etkisi
Alüminyum	2 - 7	α - dengeleyici
Kalay	2 - 6	α - dengeleyici
Vanadyum	2 - 20	β - dengeleyici
Molibden	2 - 20	β - dengeleyici
Krom	2 - 12	β - dengeleyici
Bakır	2 - 6	β - dengeleyici
Zirkonyum	2 - 8	Nötr
Silisyum	0.2 - 1	Sürünme dayanımını artırır



Şekil 4.2 Ti-Sn, Ti-Al, Ti-Mo ve Ti-Mn için faz diyagramları (Callister, 1997).

Alaşım elementleri Ti'nin mikro yapısında farklı fazlarda alaşım oluştururlar Tablo 4.5. Al ve Sn gibi metaller, oksijen (O), hidrojen (H) gibi ametaller α fazı düzenleyici elementleri olarak α 'nın β 'ya dönüşümündeki sıcaklığı artırır. β fazı düzenleyicileri vanadyum (V), tantal (Ta), molibden (Mo) ve niyobyum (Nb) dönüşüm sıcaklığını azaltır ve hatta β 'nın oda sıcaklığında kararlı olmasına neden olur. Mn, Cr ve Fe ötektoid reaksiyona sebep olur, böylece α - β dönüşümün meydana geldiği sıcaklık azalır ve oda sıcaklığında iki fazlı yapı gelişir (Callister, 1997).

Faz sabitleyici olarak Al, oda sıcaklığından 550 °C'ye kadar geniş bir aralıkta etkin olarak kullanılabilmesi ve düşük yoğunluğu ile dikkat çeker. Oksijen ise, ticari safiyette titanyum malzemelerde mukavemet ve imalat kolaylığı özelliklerinin elde edilmesinde kullanılmaktadır (Kapczinska, Gil, Kinast ve Santos, 2003).

Titanyumun özellikleri üzerine alaşım elementlerin etkileri farklı olmaktadır. Örneğin; Al, V, Fe, Cr, Sn ve Si, elementleri titanyumun çekme dayanımını arttırırken, tokluğunu ve sünekliğini düşürürler. Titanyumun korozyon direnci Mo, Nb, Zr, Ta ve Pd ile artarken Al, Zr, Mo ile de sıcaklığa olan direnci artar.

Oda sıcaklığında alaşımsız Ti'nin mikro yapısı %100 α fazındadır. Katkı elementlerinin özellikle Fe arttıkça, mikro yapıda tane sınırlarında küçük fakat artan oranlarda β fazına rastlanır. Tavlanmış durumda ticari safiyette titanyumun mikro yapısı eşeksenli veya iğnesel olabilmektedir. İğnesel α fazın oluşumu, β fazından α fazına dönüşüm sırasında uygulanan soğuma hızına bağlıdır (Massaro ve diğerleri, 2002).

Ti ve Se alaşımlarının mikro yapılarının eşeksenli ve iğnesel olması durumunda farklı özellikler sergilerler. Bu yapıdaki alaşımlar yüksek süneklik ve mukavemet, yüksek şekillendirme kabiliyeti ve gerilme korozyon çatlmasına karşı yüksek direnç gösterirken; iğnesel tane yapısına sahip alaşımlar; mükemmel bir sürünme direnci ve iyi kırılma tokluğu özelliklerine sahiptirler (Massaro ve diğerleri, 2002).

4.4.1 α -Ti Alaşımları

Bu alaşımlar, 300-600 °C gibi yüksek sıcaklıklarda yüksek oksidasyon direncine ve yüksek mekanik mukavemete sahiptirler. Titanyum alaşımları içerisinde en iyi kaynaklanabilirliğe sahip alaşımlardır. Fakat bunun yanında oda sıcaklığında düşük mekanik mukavemete sahiptirler ve bu alaşımlara ısıtma işlemi uygulanamaz. Başlıca ve en çok kullanılan α yapıcı element alüminyumdur. Çoğu ticari α alaşımları Al yanında bir miktar β stabilizörleri de içerir. α zengin alaşımlar yüksek sıcaklıkta sürünmeye karşı $\alpha+\beta$ ve β alaşımlarından daha dirençlidirler (Sridhar, Kutumbarao, Sarma, 1987).

Bugün ticari kullanımda tüm α titanyum alaşımlarından sadece bir tane önemli olan vardır. Bu alaşım Ti5Al2,5Sn (Tablo 4.6). Alüminyum ve kalay titanyumda α fazını kararlı hale getirdiği için bu alaşım bir tür α alaşımıdır (Smith, 1993).

Tablo 4.6 α titanyum alaşımlarının kimyasal kompozisyonları ve tipik uygulamaları

<i>α Alaşımlar</i>	<i>Şartlar</i>	<i>Tipik uygulamalar</i>
% 5 Al, %2,5Sn	Tavlanmış	Uçak motor kompresör kanat ve kanat levha metal ve dövme için kaynaklanabilir alaşım, buhar türbin kanatları; 315'den 593 °C'ye iyi oksitlenme direnci ve dayanım, yüksek sıcaklıklarda iyi kararlılık.
%5Al, %2,5 Sn (düşük O ₂)	Tavlanmış	-280 °C'de çalışan yüksek basınç soğuk kaplar için özel sınıflar.

Ti5Al2,5Sn alaşımının alaşımsız titanyuma göre daha küçük korozyon direnci vardır ama mukavemeti yüksektir. Genel olarak alfa alaşımları tamamen düktildir. Alfa alaşımlar alfa yapısının kararlı bir faz olmasından dolayı ısı ile işleme mukavemetlendirilemezler. Alfa alaşımların başlıca mikro yapısal çeşitliliği tane boyutudur. α alaşımlarda başlıca alaşımlama elementi alüminyumdur, ama bazı alfa alaşımlar ve çoğu ticari alaşımsız titanyum, beta stabilize elementlerinin küçük miktarını içermektedirler (ASM, 1990).

4.4.2 Süper α Alaşımları (α 'ya Yakın Alaşımlar)

Süper α alaşımları ya da α 'ya yakın alaşımlar olarak bilinen bu alaşımlar mikroyapılarında yüksek kararlılığa sahip α fazına sahiptir ve sınırlı miktarda β fazını kararlı hale getiren elementler içermektedirler (Gobel ve diğerleri, 2001). Süper α alaşımları klasik yüksek sıcaklık alaşımlarıdır. Bu alaşımlar α alaşımlarının mükemmel sürünme özelliklerini ve $\alpha + \beta$ alaşımlarının yüksek mukavemet özelliklerini bir arada bulundurmaktadır. Günümüzde bu alaşımlar 500 – 550 °C 'ye kadar ulaşan sıcaklıklardaki kullanım alanlarında kendilerine yer bulmaktadırlar (Leyens ve Peters, 2003).

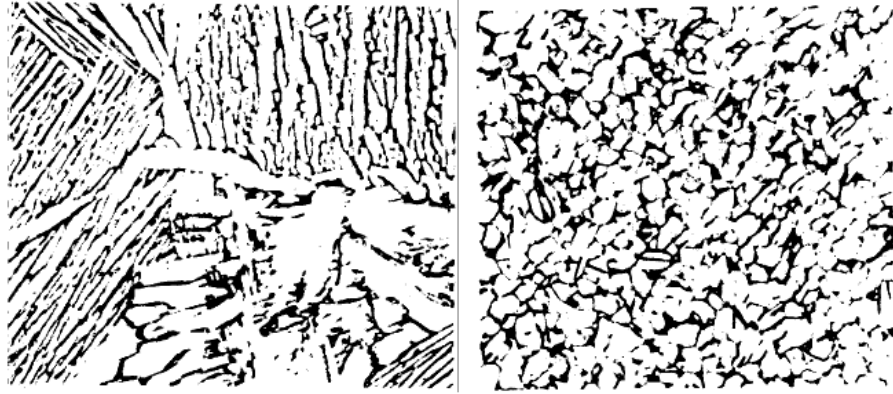
Ti8Al1Mo1V yüksek sıcaklıktaki kullanım alanları için geliştirilmiş ilk titanyum alaşımıdır. Bu alaşımda yüksek miktarda bulunan alüminyum, korozyon problemlerine sebep olduğundan günümüzde kullanılan alüminyum alaşımli titanyumlarda alüminyum miktarı % 6'yı aşmamaktadır (Leyens ve diğerleri, 2003).

4.4.3 $\alpha+\beta$ Titanyum Alaşımları

$\alpha+\beta$ titanyum alaşımları, oda sıcaklığında %10 ve %50 arasında β fazı içeren, α ve β fazlarının karışımıyla desteklenen kompozisyona sahiptirler. En genel $\alpha+\beta$ alaşımı Ti6Al4V'dır. Bu özel alaşımı oluşturmak oldukça zor olmasına rağmen (hatta tavlama koşulunda dahi), $\alpha+\beta$ alaşımları genel olarak iyi işlenebilmektedirler. Bu alaşımın özellikleri mevcut β faz tipi ve miktarını ayarlamak için kullanılan ısıtma işlemi kontrol edilebilir. 480 °C'den 650 °C'ye yaşlandırma ile izlenen çözelti işlemi, α 'yı çökeltir, dönüşmüş β fazı veya kalan matris içinde β ve α 'nın karışımı olarak sonuçlanır (ASM, 1990).

Bir veya daha çok alfa stabilizatöre ilave olarak bir veya daha fazla β stabilizatör içeren alfa-beta alaşımlar, termokimyasal işlemlerle veya ısıtma işlemi mukavemetlendirilebilirler. Genel olarak mukavemetlendirme istenildiği zaman, alaşım alfa-beta dağılımında yüksek bir sıcaklıktan (veya hatta beta dönüşüm üstünden) hızlıca soğutulur. Bu çözelti işlemi alfa ve dönüşmüş beta ürünlerinin uygun karışımını üretmek için orta-sıcaklık işlemi (yaşlanma) ile takip edilir (ASM, 1990).

$\alpha+\beta$ titanyum alaşımlarının mikro yapıları ısıtma uygulamalarına bağlıdır. Ti6Al4V alaşımının ısıtma işlemiyle mikro yapıda üretilen yapı kullanılan soğutma metodu tipine bağlıdır. 1066 °C'den fırında soğutma; β geçişin yaklaşık 50 °C üzerindeki 1066 °C'den çözündürme ısıtma işlemi uygulanmış Ti6Al4V alaşımının fırında yavaş soğutulması dengeye daha çok yaklaşan bir yapı oluşturur. Sonuç olarak kaba plaka şeklinde α Şekil 4.3(a)'da gösterildiği gibi çekirdeklenme ve büyüme ile oluşur. Yavaş soğumadan dolayı bir miktar β fazı kalır ve tane sınırlarında oluşur.



(a)

(b)

Sekil 4.3 (a) Ti6Al4V alaşımı beta geçişin yaklaşık 50 °C üzerinde 1066 °C’de çözündürme ısıl işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş yapı plaka seklinde α (beyaz) ve tane sınırları boyunca beta’dan (koyu) oluşmuştur. (b) Ti6Al4V alaşımına 954 °C’de (yaklaşık β geçişin 50 °C altı) özündürme ısıl işlemi uygulanmış ve fırında soğutulmuş; yapı, eşeksenli α tanelerini (açık) ve tane sınırı boyunca beta’yı (koyu) göstermektedir.

954 °C’den soğutmada (β geçişin yaklaşık 50 °C altında), soğutma metodlarından 954 °C’den suda su verme; Ti6Al4V alaşım çubuğunu yaklaşık 1010 °C olan β geçişin yaklaşık 50 °C altında 954 °C’de çözündürme uygulaması, 954 °C’den dolayı bir miktar ilk alfa β fazı ile birlikte bulunacaktır. Oda sıcaklığına soğutma üzerine β fazı derhal α (titanyum martensit) titanyuma dönüşür. Bu nedenle α ’da gömülmüş ilk α ’dan meydana gelen bir yapı üretilir. Bu titanyum martensit esas olarak HMK’dan HSP’ye dönüşümle ilgili tane inceltme ve hızlı dönüşümden dolayı artan dislokasyon yoğunluğu ile mukavemetlendirilir. Buna karşın titanyum martensitler çeliklerde demir-karbon martensitlere göre nispeten daha yumuşaktır. Bu alaşımlar yüksek sertlikler geliştirmezler çünkü arayer elementleri, karbon, oksijen ve azot düşük sıcaklık kararlı hegzagonal fazında daha fazla özünebilir. Titanyum martensitler sadece vanadyum ve molibdene göre β kararlaştırıcı elementlere göre aşırı doyurulur. Bununla beraber titanyum martensitlerin yaşlandırılması veya temperlenmesi β fazının kararsız α martensitinden çökelmesinden dolayı bir miktar dayanım yükselmesi sağlar.

954 °C'den fırında soğutma; Çözündürme ısıl işlemi uygulanmış Ti6Al4V alaşım çubuğunun 954 °C'den fırında soğutulması, eşeksensel α ve tane sınırları boyunca dönüşmemiş β 'dan oluşan denge şartlarına yaklaşan bir yapı oluşturur (Şekil 4.3 b).

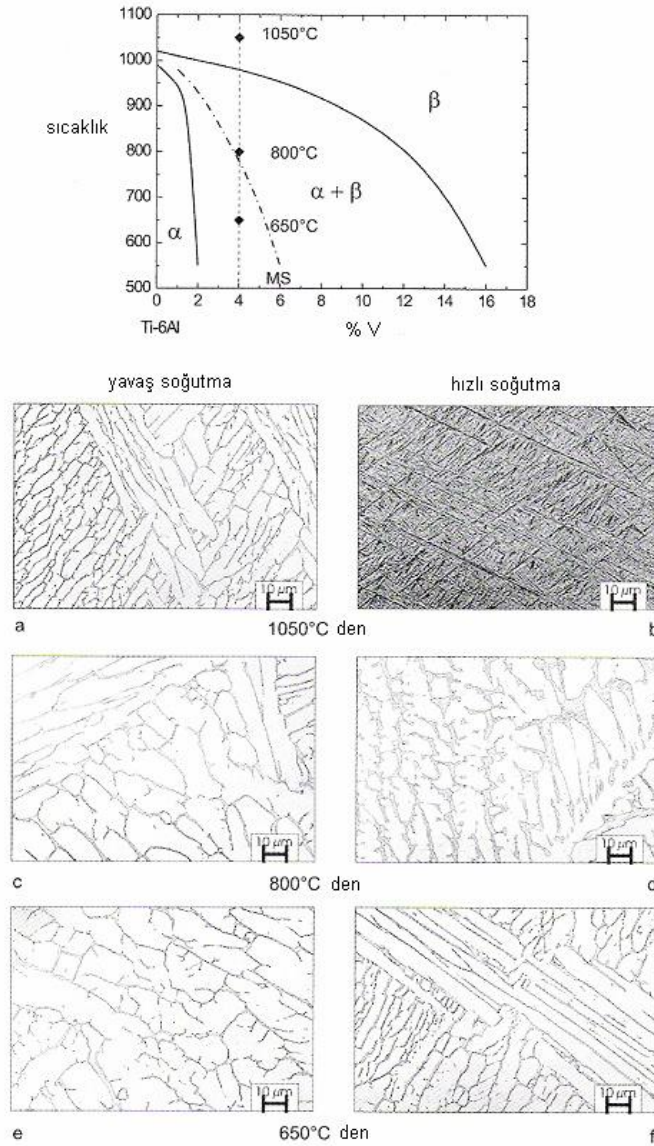
Ti6Al4V en önemli ve yaygın olarak kullanılan titanyum alaşımıdır, 1989'da titanyum pazarının % 60'nı oluşturması yaygın kullanımının nedenini açıklamaktadır. Bu alaşım kolaylıkla kaynaklanabilir ve işlenebilir, levha, ekstrüzyon, tel ve çubuk şeklinde çok çeşitli ürünleri bulunur. Ti6Al4V alaşımı savaş gereçleri dövme için yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Bu alaşıma 165 kg/mm²'lik bir çekme dayanımı için ısıl işlem uygulanabilir ve 482 °C'ye kadar iyi bir metarurjik kararlılığa sahiptir (ASM, 1990).

İleri uçak motorları için parçalar gibi yüksek sıcaklıklarda yüksek dayanımlar gerektiren özel uygulamalar için Ti6Al2Sn4Zr6Mo ve Ti6Al2Sn2Zr2MnCr0,25Si alaşımları geliştirilmiştir. Bu alaşımlar daha çok sertleşebilir ve büyük kesitlerde ve de yüksek sıcaklıklarda kullanılabilir. Ti6Al4V gibi α stabilizörü daha fazla olan alaşımlar düşük sertleşebilirliğe sahiptirler. Fakat nispeten yüksek alüminyum içeriği oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda arzulanan mukavemet özelliklerini kazandırır. $\alpha+\beta$ titanyum alaşımlarının kimyasal kompozisyonları ve tipik uygulamaları Tablo 4.7'da verilmiştir (Smith, 1993).

Tablo 4.7 $\alpha+\beta$ fazındaki titanyum alaşımlarının kimyasal kompozisyonları ve tipik uygulamaları

<i>Alaşım kompozisyonu</i>	<i>Şartlar</i>	<i>Tipik uygulamalar</i>
% 6 Al, % 4 V	Tavlanmış çözündürme + yaşlandırma	Roket motor kılıfları, uçak turbin ve kompresörleri için kanatlar ve diskler, yapısal dövme ve bağlantı elemanları, basınç kaplar, gaz ve kimyasal pompalar, soğuk parçalar. Silah ekipmanları, marine parçaları, buhar türbin bıçakları
%5 Al, %2.5 Sn (düşükO ₂)	Tavlanmış	-280 °C’de çalışan yüksek basınç soğuk kaplar için özel sınıflar.
% 6Al, %6V, % 2 Sn	Tavlanmış çözündürme + yaşlandırma	Roket motor kılıfları, silah parçaları, yapısal uçak parçaları ve iniş dişlileri: ısıl işleme iyi tepki verir, iyi kaynaklanabilirlik
% 7 Al, % 4 Mo	çözündürme + yaşlandırma	Uçak iskeletleri ve 426 °C’ye kadar işlemler için jet motor parçaları, füze, silah ekipmanları
% 6 Al, % 2 Sn, % 4Zr, %6 Mo	çözündürme + yaşlandırma	İleri jet motorları için parçalar
% 6 Al, % 2 Sn, % 2 Zr	çözündürme + yaşlandırma	Kalın kesitlerde dayanım, kırılma tokluğu. İniş dişli tekerlekleri
% 10V, %2 Fe, % 3 Al	çözündürme + yaşlandırma	Yüksek dayanımlarda tokluk gerektiren ağır uçak iskelet parçaları
% 10 Mn	Tavlanmış	Uçak levha parçaları, yapısal kesitler ve yüzeyler, iyi şekillendirilebilirlik, orta dayanım
% 3 Al, % 2,5 V	Tavlanmış	Uçak hidrolik boruları, dayanım, kaynaklanabilirlik ve şekillendirilebilirliği kombine eder.

α ve β fazını kararlılaştırıcı elementlerin uygun bir şekilde ayarlanmasıyla oda sıcaklığında α ve β fazlarının karışımı olan bir yapı elde edilir. Tavlama işlemi sonrasında da yüksek süneklik ve yüksek dayanıklılık elde edilir (Askeland, 1994). Şekil 4.4'de Ti6AlV alaşımında farklı sıcaklıklarda yavaş soğutma ve su vererek soğutma sonucunda oluşan mikroyapılar gözükmemektedir (Leyens ve diğerleri, 2003).



Şekil 4.4 Ti6AlV 'un a)1050 °C 'den, c) 800 °C 'den, e) 650 °C 'den yavaş soğutma sonucunda, b) 1050 °C 'den, d) 800 °C 'den, f) 650 °C 'den hızlı soğutma sonucunda oluşan mikroyapı görüntüleri (Leyens ve diğerleri, 2003).

4.4.4 β Titanyum Alaşımaları

β -alaşımaları, α 'dan β 'ya dönüşüm sıcaklığını düşürme eğilimi olan vanadyum, niyobyum ve molibden gibi geçiş elementlerini içerir ve böylece (HMK) β fazının gelişimini destekler. Bunlar α alaşımlara göre daha mükemmel işlenebilirliğe sahiptirler. Beta alaşımlar mükemmel sertleştirilebilirliğe sahiptir ve ısı işleme kolayca karşılık verirler. Genel bir ısı işlem 450-650 °C 'de yaşanmayı içerir. Bu işlem var olan β içinde dağınık α partiküllerinin oluşumu ile sonuçlanır (ASM, 1990). β zengin alaşımlara çok yüksek mekanik dayanımlar için ısı işlem uygulanabilir ve bunlar kolaylıkla şekillendirilebilirler. Buna karşın bu alaşımlar yüksek mekanik dayanım şartlarında nispeten yüksek yoğunluğa ve düşük sünekliğe sahiptirler.

Geçmişte beta alaşımlar oldukça kısıtlı uygulamalara sahiptir, çok yüksek mukavemet gereken yaylar gibi. Son yıllarda bununla birlikte beta alaşımlar uzay yapılarında kullanılmaktadır. İlave olarak bazı beta alaşımlar, molibden içerenler gibi iyi korozyon karakteristiğine sahiptir. Beta alaşımlar ayrıca aşağıdaki özelliklere sahiptir;

- Alfa alaşımlarına göre oda sıcaklığında daha iyi şekil verme ve biçimlendirme karakteristiği,
- Akma mukavemeti (sürünme mukavemeti yerine) uygulanabilen kriter olan sıcaklıklarda alfa+beta alaşımlardan daha yüksektir,
- Alfa-beta alaşımlara göre ısı işleme daha iyi tepki verir (çözelti işlemi su verme ve yaşlandırma). Beta alaşımların kullanımı son yıllarda artmaktadır. Ti10V2Fe3Al alaşımı dövme, Ti15V4R3AL3Sn yatak uygulamalarında ve Ti3Al8V6Cr4Mo4Zr yaylar için kullanılmaktadır (ASM, 1990).

Yeterli miktarlarda β kararlılaştırıcı alaşım elementleri titanyuma ilave edilirse tüm β fazından oluşan bir yapı su verme ile hatta bazı durumlarda havada soğutma ile oda sıcaklığında elde edilebilir. β titanyum alaşımları için alaşım elementleri vanadyum, molibden, krom ve demirdir. Zirkonyum bazen β ve α fazlarının her ikisinin de dayanımını artırmak için ilave edilir. Alüminyum da bu alaşımların çoğuna yoğunluklarını azaltmak, biraz katı eriyik mukavemetlenmesi sağlamak ve oksidasyon direncini arttırmak için ilave edilir. Günümüzün β titanyum alaşımlarının

kimyasal kompozisyonları ve tipik uygulamaları Tablo 4.8'da verilmiştir (Smith, 1993).

Tablo 4.8 β titanyum alaşımlarının kimyasal kompozisyonları ve tipik uygulamaları

<i>Alaşım kompozisyonu</i>	<i>Tipik uygulamalar</i>
% 3V, % 11Cr, %3 Al	Yüksek dayanım bağlantı elemanları, uzay parçaları, bal peteği panelleri (iyi şekillendirilebilirlik, ısıl işlem uygulanabilirlik)
% 8 Mo, % 8V, %2 Fe, %3 Al	Yüksek dayanım, uçak iskelet parçaları, plaka, bağlantı elemanları ve dövülmüş parçalar
% 3Al, % 8V, %6 Cr, %4 Mo, % 42 r	Yüksek dayanım bağlantı elemanları, burma çubukları, uzay parçaları
% 11,5 Mo, % 6 Zr, % 4.5 Sn	Şekillendirilebilirlik ve korozyon direnci gerektiren parçalar, yüksek dayanım bağlantı elemanları, yüksek dayanım uçak levha parçaları

4.5 Titanyum Alaşımlarının Özellikleri

Titanyum alaşımlarının birbirinden farklı özellikler göstermesi, ana olarak α ve β fazlarının kendi özelliklerinden ve yapı içerisindeki hacim miktarlarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca fazların kristal yapıları da alaşımların fiziksel ve mekanik özelliklerini etkiler. Tablo 4.9'da farklı fazlardaki titanyum alaşımlarının fiziksel ve mekanik özellikleri verilmiştir (Leyens ve diğerleri, 2003).

Tablo 4.9 Farklı fazlardaki titanyum alaşımlarının fiziksel ve mekanik özellikleri

	α	$\alpha + \beta$	β
Yoğunluk	+	+	-
Mukavemet	-	+	++
Sünelilik	- / +	+	+ / -
Tokluk	+	- / +	+ / -
Sürünme	+	+ / -	-
Korozyon direnci	++	+	+ / -
Oksidasyon davranışı	++	+ / -	-
Kaynak kabiliyeti	+	+ / -	-
Soğuk işlenebilirliği	--	-	- / +

α fazını kararlı hale getiren en önemli element alüminyumun atom ağırlığının titanyum yaklaşık yarısı kadar olmasından dolayı α alaşımları β alaşımlarına göre daha düşük yoğunluğa sahiptirler. α alaşımları tek fazlı yapıya sahip olmalarından dolayı ortalama bir mukavemet değerlerine sahipken iki fazlı yapıya sahip $\alpha + \beta$ alaşımları ile yarı kararlı β alaşımları çok yüksek değerlere kadar sertleştirilebilirler. Bu yüksek sertlik değerlerinden dolayı yarı kararlı yapıya sahip β alaşımları düşük sünelilik özellikleri gösterirler. Eğer yaşlandırma sertleştirilmesi yapılmazsa β alaşımları da α ve $\alpha + \beta$ alaşımları kadar iyi bir sünelik gösterebilirler. Yorulma tokluğu ise titanyum alaşımlarının sınıfından çok alaşımların mikro yapılarıyla alakalıdır. Kaba ve lamelli mikro yapıya sahip alaşımlar yüksek yorulma tokluğu gösterirler. Alaşımların korozyona olan dirençleri, alaşımların oksijene olan eğilimiyle alakalıdır. Oksijene eğilimi yüksek olan alaşımlar metal yüzeyinde ince ve yoğun bir oksijen tabakası oluşturur ve bu tabaka korozyona olan direnci artırır (Leyens ve diğerleri, 2003).

4.5.1 Titanyumun Yüzey Özellikleri

Titanyumun özellikle korozyon uygulamaları ve biyomedikal uygulamalarda ortam ile birebir temas halinde olmasından ötürü titanyumun yüzey özellikleri çok

önem kazanmaktadır. Branemark ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda tavşana yerleştirilmiş olan saf titanyum üzerinde 20 gün sonunda kemik oluşumu gözlenmiştir. Titanyumun biyouyumluluk özelliği 50 yıldır üzerinde yapılan çalışmalarda kemik dokusu ile titanyum arasındaki iyileşmeye ve doku oluşumuna (osseointegration) ilişkin verilerle ortaya konulmuştur (Esposito ve diğerleri, 1999). Yüzeyinde bulunan ve hasar görmesi sonucu kendi kendini yenileme özelliğine sahip olan ince ve kararlı TiO_2 tabakası korozyon uygulamalarında kendini kanıtlamıştır. Ancak titanyum ve alaşımlarının sahip olduğu zayıf abrasif direnç, kazımalı aşınma (fretting) davranışı ve yüksek sürtünme katsayısı gibi kötü tribolojik özellikler titanyumun uygulama alanlarında kayıp olarak karşımıza çıkmaktadır. Uygulama alanları göz önünde bulundurularak bu özellikler yüzey işlemleri ve kaplamalarla istenilen seviyelere getirilebilmektedir.

Titanyumun sürtünme katsayısının yüksek olması titanyumun reaktifliği ve kristal yapısı ile ilişkili olup bu problem termokimyasal yüzey işlemleri gibi mühendislik yüzey işlemleri ile parçanın boyutları değiştirilmeden yüzey sertleştirilerek düzeltilebilir. Bunun yanı sıra bu durum yüzey pürüzlülüğü istenen bir özellik olarak karşımıza çıktığı durumlarda söz konusudur. Örneğin bazı implant uygulamalarda titanyumun üzerinde osseointegrasyonun kaba yüzeyde daha iyi geliştiği gözlenmiştir. Hidroksil apatit (HA) kaplanmak istenen implantlarda titanyum yüzeyi ara yüzey görevi görmektedir. Pürüzsüz yüzeylere oranla kaba yüzeyde HA daha iyi tutunmaktadır. (Esposito, Lausmaa, Hirsch ve Thomsen, 1999).

4.6 Titanyum Ve Alaşımlarının Uygulama Alanları

Mukavemet verimliliği, yorulmalı çatlak büyüme hızı, kırılma tokluğu, kaynak ve şekillendirme gibi üretim imkanları seçilecek yapıyı (α , $\alpha+\beta$, β) belirleyen kriterlerdir. Yoğunluğu alüminyuma göre yüksek olmasına rağmen hafiflik istenen yapılarda sıcaklığa daha büyük direnç gösterdiğinden dolayı titanyum tercih edilir. Gaz türbin motorlarının dönen parçalarında mukavemet verimliliği ve yüksek sıcaklıklardaki metalurjik kararlılığından dolayı $Ti6Al4V$, $Ti5Al2,5Sn$, $Ti6Al2Sn4Zr2Mo$ ve $Ti6Al-2Sn4Zr6Mo$ gibi titanyum alaşımları kullanılmaktadır. Uzay araçlarındaki basınç kaplarında yüksek mukavemet, kaynak edilebilirlik ve sıfır

altı sıcaklık uygulamalarında, yüksek sıcaklıklardaki yüksek kırılma tokluğundan dolayı Ti6Al4V alaşımı kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda Ti6Al4V tavlansız veya çözeltiye alınarak yaşlandırılmış halde kullanılır.

Otomotiv ve denizcilik uygulamalarında korozyon direnci ve yüksek mukavemet verimliliği istenir. Bu uygulamalarda Ti6Al4V ve Ti6Al6V2Sn kullanılan iki alaşımdır. Düşük elastik modülleri ve yüksek mukavemetinden dolayı titanyum alaşımları yay malzemesi olarak da kullanılır. Titanyum alaşımları içerisinde β alaşımları en çok tercih edilenidir.

Titanyum alaşımları havacılık uygulamalarında nikel alaşımları ve çeliğin yerini almıştır. Düşük ağırlık ve korozyon direncinden dolayı turbo jet motorlarında, yüksek santfirüj yük taşıyan ve titreşimli gerilmelere sahip olan kanatlarda, uçak gövdelerinde, helikopterlerde kullanılır. Titanyum alaşımları, sürünme bakımından 480 °C üzerinde nikel bazlı alaşımlara eşdeğerdir.

Uçaklardaki kontrol birimlerinde, kılavuz sistemlerinde ve geniş bir aralıkta sıcaklık değişimine maruz kalan füzelerdeki optik sistemi destekleyen yapılarda kullanılır. Bu uygulamalar için titanyum ve alaşımlarının seçilmesinin ana nedeni, termal genleşme katsayılarının optik sistemlere çok yakın olmasıdır.

Titanyum alaşımları, ısı transfer davranışı, termal kararlılığı ve korozyon direncinden dolayı denizaltıların omurga yapılarında ve denizaltı araştırma araçlarında kullanılır. Düşük mukavemetli saf titanyum kimyasal proseslerde kimyasal tanklar, eşanjörler, elektrolitik prosesler için anot ve katotlar, yağ rafinelerinde kullanılan teçhizatlar gibi korozyon direnci gerektiren genel uygulamalarda kullanılırlar. Titanyum tuzlu suda, asetik ve nitrik asitte ve hipokloritlerde korozyona karşı dirençlidir. Aynı zamanda genel korozyon hasarlarından olan çukurcuk (pitting), çatlak yenimi (crevice) ve oyuk (cavitation) korozyonuna karşı da dirençlidir. Titanyum ve alaşımları, vücut sıvısı içerisindeki klorür tuzları ve değişik organik asitlere karşı dayanıklı olduğundan dolayı hassas dokular, kordiyovasküler implantları, omurga cerrahisi, ağız içi implantları, suni kalp pompaları, kalp valf parçaları ve yük taşıyan kemik ve kalça bağlantı yerlerinde yaygın olarak kullanılırlar (Sridhar ve diğerleri, 1987).

4.7 Titanyumun Biyouyumluluk Özellikleri

4.7.1 Korozyon Ve Yüzey Reaksiyonu

Titanyum havaya maruz bırakıldığında 9-10 saniye içinde yüzeyinde bir oksit tabakası oluşturmaktadır ve bu oksit tabakası izleyen 1 saniye içerisinde 2 ila 10 nm kalınlığa kadar ulaşarak titanyumun korozyona olan direncini arttırmaktadır (Sykaras, Iacopino, Marker, Triplett ve Woody, 2000).

Titanyum yüzeyinde oluşan oksit tabakasının, oldukça yüksek seviyedeki pasifliği, kontrollü kalınlığı, hızlı oluşumu, zarar gördüğünde kendini hemen tamir edebilmesi, kimyasal etkilere dirençli olması, birçok kimyasal reaksiyonda katalitik aktivite göstermesi, kemik ile uyumlu elastisite modülü gibi özelliklere sahip olması titanyumu kemik içi uygulamalar için tercih edilen bir metal haline getirmiştir. Titanyum oksijen içeriğine göre dört tipe ayrılmaktadır. Oksijen oranı %0,4 oranında olanlar 4. tip olarak, %0,18 oranında oksijen içerenler de 1. tip olarak sınıflandırılmaktadır (Sykaras ve diğerleri, 2000).

Titanyum farklı stokiometriye sahip birkaç çeşit oksit oluşturabilmektedir. Bunlar; TiO , Ti_2O_3 ve TiO_2 olup en stabil olanı TiO_2 'dir. TiO_2 anataz, rutil ve brukit olmak üzere 3 farklı kristal yapıda ve amorf olarak bulunmaktadır. TiO_2 'in kimyasal etkilere karşı oldukça kararlı olması, kendini anında yenileyebilmesi ve numuneye oldukça güçlü yapışması onu korozyona en dayanıklı metallere biri yapmaktadır (Lim, Oshida, Andres ve Barco, 2001).

Dental implantlarda kullanılan tüm saf metaller ve alaşımlarda korozyona direnç, bu metal ve alaşımların pasif tabakalarının kararlılığına bağlıdır. Dirençli ve pasifize bir alaşım için en önemli gereksinim, pasif tabakanın oldukça yüksek rejeneratif güçte olması ve oldukça minimal bir çözünme oranına sahip olmasıdır. Normalde, pasif tabaka sadece birkaç atomik tabaka kalınlığında olup temel olarak alaşımdaki elementlerden oksijene en yüksek afinitesi olanının oksitleri ve hidroksitlerinden oluşmaktadır, öyle ki; kararlılığı alaşımdaki en değersiz element belirlemektedir (Watzek, 1996).

4.7.2 Protein Ve Hücreler İle Etkileşim

Bir biyomateryal (katı) ve ekstraselüler sıvı (likit) birbirleriyle temas ettiğinde bir ara yüz meydana gelmektedir. Bu bölge, yüzeyi ve o an oluşan komşu anizotropik sınırı içermekte olup “ara yüz” olarak adlandırılmaktadır (Thull, 2002).

Titanyum biyolojik sıvılardan kolaylıkla proteinleri emmektedir. En çok bilinenleri albümin, laminin V, glikozaminoglikanlar, kollajenazlar, fibronektin, kompleman proteinleri ve fibrinojendir (Deligianni ve diğerleri, 2001).

Titanyum yüzeyler ayrıca hücre büyümesi ve diferansiasyonunu da desteklemektedir. Biyomateryallerin üzerinde ilk olarak nötrofiller ve makrofajlar yer almaktadır. Daha sonra, aktive olan makrofajlardan yabancı cisim hücreleri oluşmaktadır. Osteoprogenitör hücreler implant bölgesine göç ederek osteoblastlara diferansiye olmakta ve kemik oluşumunu sağlamaktadır (Brunette, 2001).

4.7.3 Kemikte İyileşme

Saf titanyum implantlar etrafındaki kemik büyümesi genellikle komşu konak kemikten başlayan apozisyonel kemik büyümesi şeklinde olup “implantopetal” kemik büyümesi olarak adlandırılmaktadır. Oluşan bağ doku kallusu zamanla immatür kemiğe dönüşmektedir (Watzek, 1996).

Sadece iyileşen kemik implanta doğru büyümektedir, ayrıca implant yüzeyinden de konak kemiğe doğru kemik büyümesi gerçekleşmektedir. Bu kemik büyümesi “implantofugal” kemik büyümesi olarak adlandırılmaktadır (Piattelli Manzon, Scarano, Paolantonio ve Piattelli, 1998).

Piattelli ve ark., parlatılmış yüzeye ve 150 µm Al₂O₃ ile kumlama işlemi yapılmış yüzeye sahip implantları tavşanlara yerleştirerek, histoloji ve TAEM ile kemik cevabını incelemişlerdir. Işık mikroskopunda, parlatılmış yüzeylerde implantopetal büyüme, pürüzlü yüzeylerde implantofugal büyüme şeklinde farklı büyüme özellikleri saptamışlardır (Piattelli ve diğerleri, 1998).

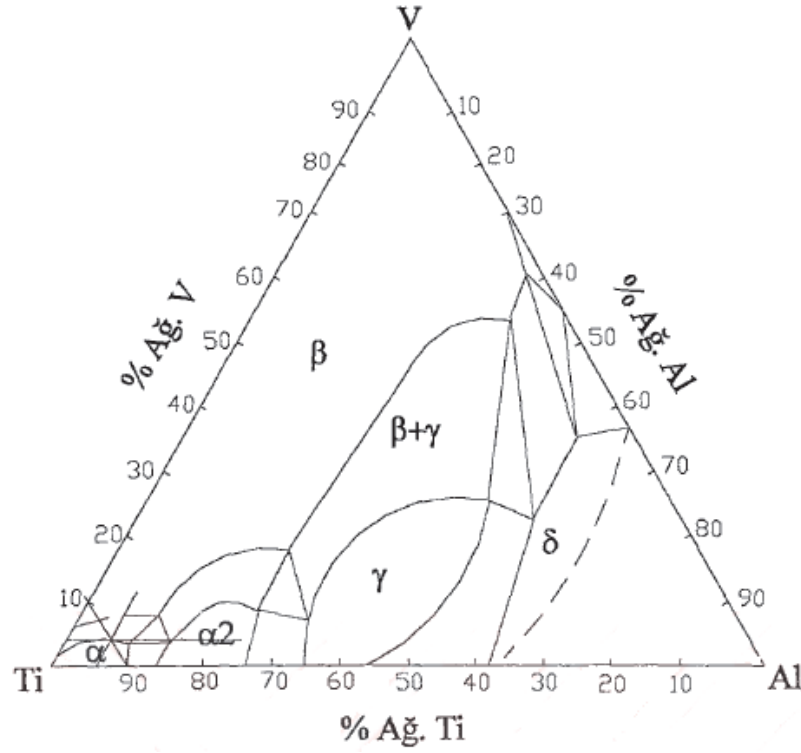
Titanyum şu yüzey özelliklerinden dolayı çok iyi bir biyoyumluluğa sahiptir (Gökdemir, 2006).

- Oksidasyon ve korozyona karşı yüksek dirence sahip ince ve yoğun oksit filmine sahip olması,
- Bu yüzey oksit filminin hava veya nem ile metal yüzeyi korunmasız bırakıldığında doğal olarak oluşuyor olması. Zarar görmüş oksit filmi eğer oksijen veya su çevresi içinde olursa genel olarak bir anda iyileşebilmesi,
- Yüzeyinin kimyasal ve topografik özelliklerinden dolayı su, protein veya hücre ile etkileşimlerinde kabul edilebilir biyolojik tepki vermesi,
- Titanyum implantın kemik çimento dolgusu olmadan doğrudan kemikle temasında titanyum üzerinde yüksek oranda osseointegrasyon denem kemik hücresi büyümesi görülmektedir.

4.8 Ti6Al4V Alaşımı

Günümüzde endüstri uygulamalarında kullanılan titanyum ve alaşımlarının % 45'ini özel bir alaşım olan Ti6Al4V alaşımı oluşturmaktadır. Alaşımlandırılmamış titanyum % 30, diğer alaşımların kullanımı ise % 25'dir. Endüstride bu denli kullanım alanı bulan Ti6Al4V yüksek mekanik mukavemet, korozyon direnci ve işlenebilirlik özelliğine sahiptir. Ti6Al4V, hekzagonal kristal yapısına sahip olan diğer metal ve alaşımlar gibi özelliklerinde anizotropi gösterir (Lowden ve Hutchinson, 1975).

$\alpha+\beta$ alaşım gurubundan olan Ti6Al4V, daha fazla α stabilizörü (Al) içerdiğinden üçlü faz diyagramında α 'ya yakın bölgede bulunur (Şekil 4.5). Bu alaşımda, α stabilizörü olan alüminyum katı çözelti mukavemetleşmesi sağlar. Alüminyum konsantrasyonu genelde % 6 'da tutulur ve α_2 fazının oluşumundan kaçınmak için daha da azaltılabilir. Bu faz alaşımın süneklik, gerilmeli korozyon direnci ve tokluğunda azalmaya neden olur. Titanyumda her zaman mevcut olan oksijen, α fazı katı çözelti mukavemetlendiricisi olarak görev yapar. Modern ticari üretimlerde, oksijen konsantrasyonu kontrol edilir ve mukavemetlendirici katkı olarak kullanılır. Alaşımsız titanyumda mukavemet, arayer katı-çözeltilisi olarak mevcut oksijenden sağlanır.



Şekil 4.5 Ti - Al-V üçlü faz diyagramı

Ti6Al4V içerisinde β stabilizörü olan vanadyum (V), α fazında çözünmez ve bu fazdan dışarı atılır. Bu yüzden vanadyum, β fazının küçük bölgelerinde konsantre olur. β fazı, α matris içerisinde uniform olarak dağılmıştır, α ve β fazlarının kompozisyon olarak birbirinden farklı olmasından dolayı, bu iki faz karışımı tane irileşmesine karşı kararlıdır. Yani, tane irileşmesi için gerekli olan difüzyon büyüktür. Sonuç olarak, Ti6Al4V gibi alaşımlar nispeten ince bir mikro yapıya sahiptir. Ti6Al4V gibi çoğu $\alpha+\beta$ alaşımları mukavemeti, tane sınırı mukavemetlenmesini sağlarlar. Vanadyum gibi elementler, β fazını stabilize eder ve mikro yapıda tane küçülmesine neden olarak bütün alaşımı mukavemetlendirirler. Bu mikro yapıdaki tane küçülmesi bu alaşımların oda sıcaklığındaki sünekliğini geliştirir ve artan sıcaklıklarda (950 °C) onlara süper plastiklik kazandırır.

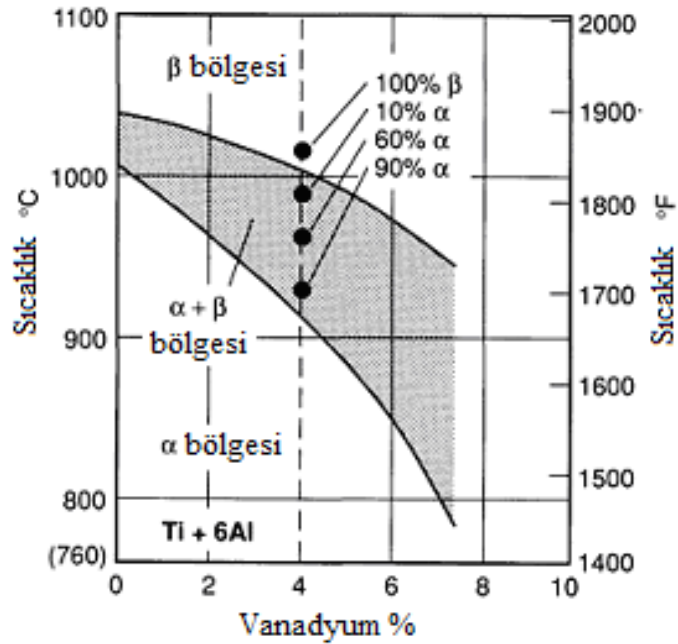
Vanadyum gibi β stabilizörleri, titanyum alaşımlarının ısı işlemini etkileyen β fazı ayrışma kinetiğini değiştirirler, $\beta \leftrightarrow \alpha$ dönüşümü, soğuma esnasında soğuma hızına bağlı olarak ya çekirdekleşme ve büyümeyle ya da martenzitik dönüşüm sonucu oluşur, β stabilizör elementlerin konsantrasyonu arttıkça, α fazının

çekirdekleşmesi ve büyümesi daha zorlaşır ve martenzitik dönüşümün başlangıç sıcaklığı düşer (Sridhar ve diğerleri, 1987).

Tablo 4.10 Ti-6Al-4V alaşımının tipik mekanik özellikleri (Bloor, Merton, ve Brooke, 1992).

Çekme Muk. (N/mm ²)	Akma Muk. (N/mm ²)	Young Modulu (kN/mm ²)	Uzama (%)	10 ⁷ de Yorulma Dayanım Limiti (N/mm ²)
965	895	110	12	515

Alaşım elementlerinin ilavesi ayrıca dönüşüm dengesi için tek sıcaklığı iki sıcaklığa böler, alfa dönüşüm, alfa fazının betaya dönüşmeye başladığının üstü ve beta dönüşüm, alaşımın hepsinin beta olduğu sıcaklığın üst değerleridir (Şekil 4.6). Bu sıcaklıklar arasında, alfa ve beta ikisi de mevcuttur. Dönüşüm sıcaklığı, alaşımlanma seviyesi ve farklı alaşım ilaveleriyle değişmektedir (ASM, 1990).



Şekil 4.6 Ti6Al4V titanyum alaşımında alfa fazının beta fazına dönüşüm sıcaklıkları (Koyuncu, 2008)

BÖLÜM BEŞ

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Çalışmada Kullanılan Malzeme Özellikleri

Bu deneysel çalışma sırasında deney numunesi olarak Ti6Al4V titanyum alaşımı kullanılmıştır. Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşimi Tablo 5.1’de gösterilmiştir.

Tablo 5.1 Ti6Al4V alaşımının kimyasal bileşimi

	%Ti	%Al	%V	%C	%Fe	%O	%N	%H
<i>Değerler</i>	Geri kalan	6,3	3,99	0,003	0,17	0,108	0,004	0,01

5.2 Numunelerin Hazırlanması

Ti6Al4V alaşımı, Ø10 mm çapında üçer metrelik silindirik çubuklar şeklinde alınmıştır. Bu çubuktan Ø10x10 mm’lik ve 10 mm boyunda yarım daire kesitli numuneler hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu numuneler ultrasonik banyo kullanılarak aseton ile 30 dakika boyunca temizlik işlemine tabi tutulmuş (ultrasonik temizleme) ve deneye hazır hale getirilmiştir.

5.3 Deney Parametreleri

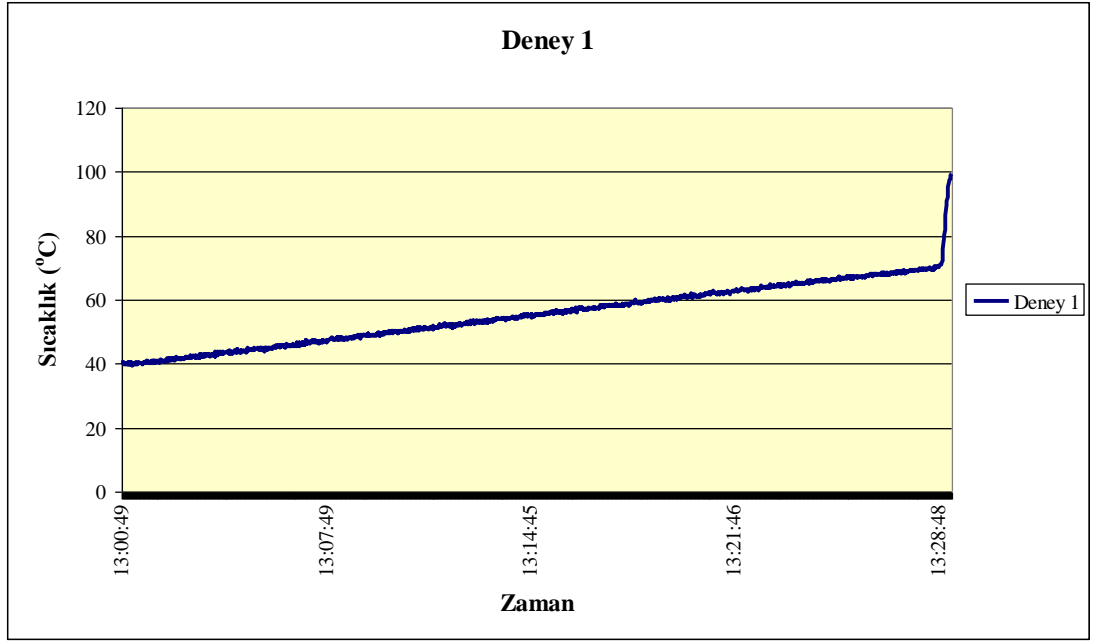
PIII işlemine tabi tutulan numunelerin her birine birer grup ismi verilmiş ve bu gruplar ile değişen PIII işlem parametreleri Tablo 5.2’de gösterilmiştir. PIII işleminde sabit tutulan işlem parametreleri ise;

- Vakum basıncı: $9 \cdot 10^{-5}$ mbar
- İşlem basıncı: $3,5 \cdot 10^{-2}$ mbar
- Vakum odası içine işlem gazı akışı: 41 cm³/dk
- Mikrodalga plazma üreticisi gücü: 100 W

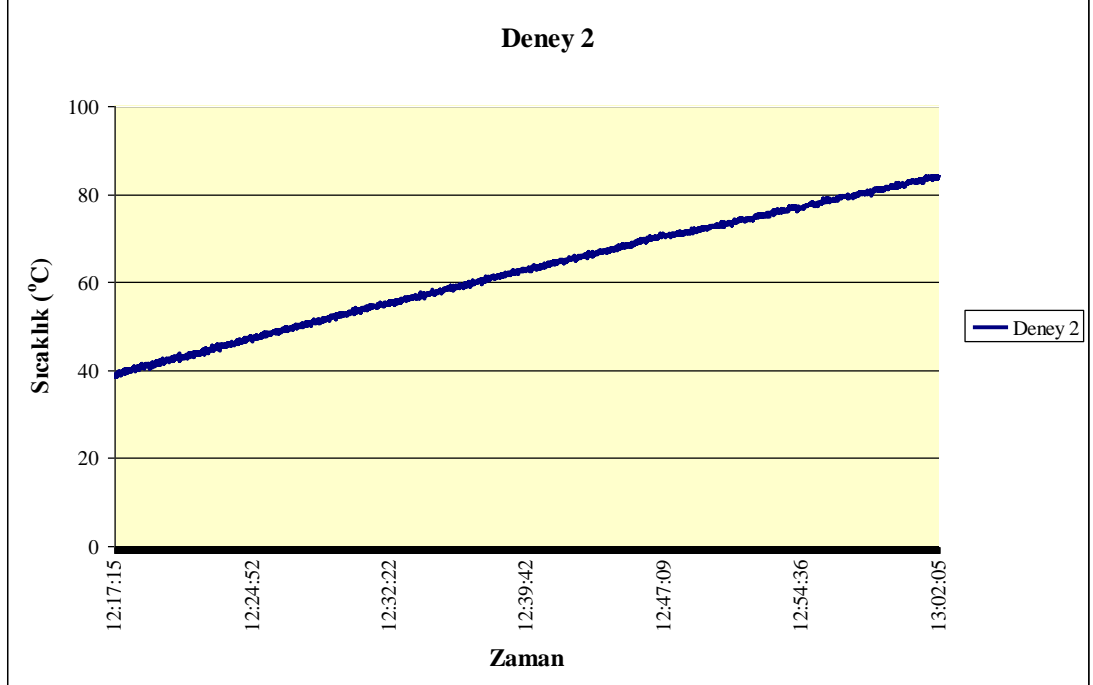
Tablo 5.2 Deney Parametreleri

	Zaman (dakika)	Frekans (Hz)	Yüksek Gerilim (kV)	Darbe Süresi (μs)	Akım (mA)	Gaz
1	30	600	30	50	10	N ₂
2	45	600	30	50	10	N ₂
3	60	600	30	50	10	N ₂
4	75	600	30	50	10	N ₂
5	90	600	30	50	10	N ₂
6	60	200	30	50	4	N ₂
7	60	400	30	50	7	N ₂
8	60	800	30	50	13	N ₂
9	60	1000	30	50	16	N ₂
10	60	1200	30	50	19	N ₂
11	60	600	15	50	29	N ₂
12	60	600	20	50	40	N ₂
13	60	600	25	50	12	N ₂
14	60	600	35	50	9,5	N ₂
15	60	600	40	50	8	N ₂
16	60	600	30	20	11	N ₂
17	60	600	30	40	10	N ₂
18	60	600	30	60	11	N ₂
19	60	600	30	80	11	N ₂
20	60	600	30	100	11	N ₂

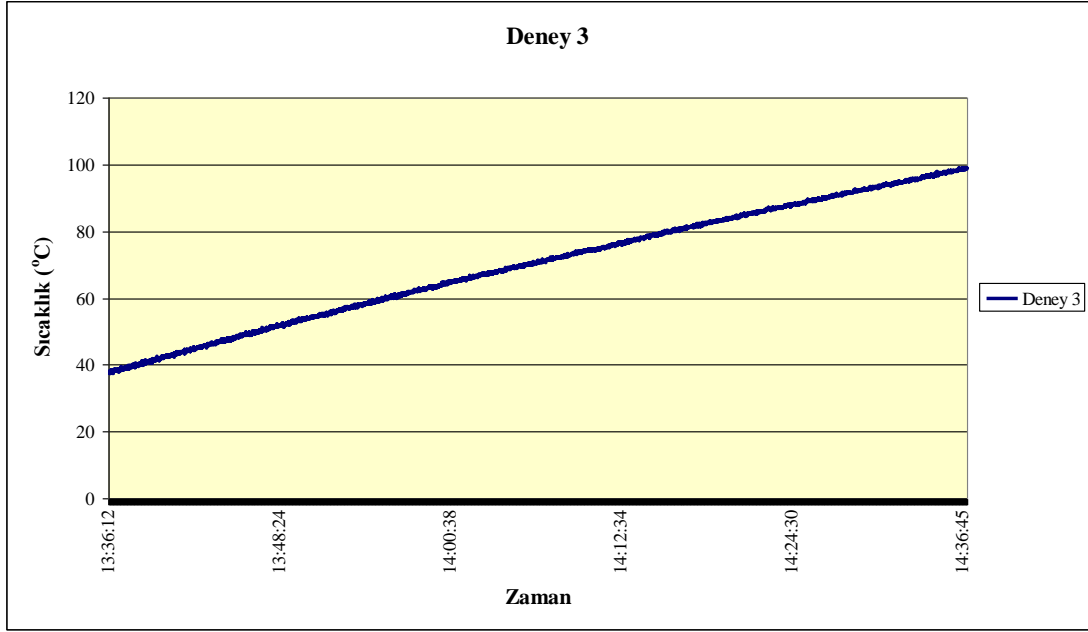
Tablo 5.2’de belirtilen deney gruplarının PIII işlemleri esnasında vakum odası içindeki sıcaklıkların değişimleri ise her grup için ayrı ayrı grafikler halinde aşağıda gösterilmiştir. Grafikler, vakum odasına monte edilmiş pirometre ile numune tutucu üzerinden ölçüm/sn olarak elde edilmiştir.



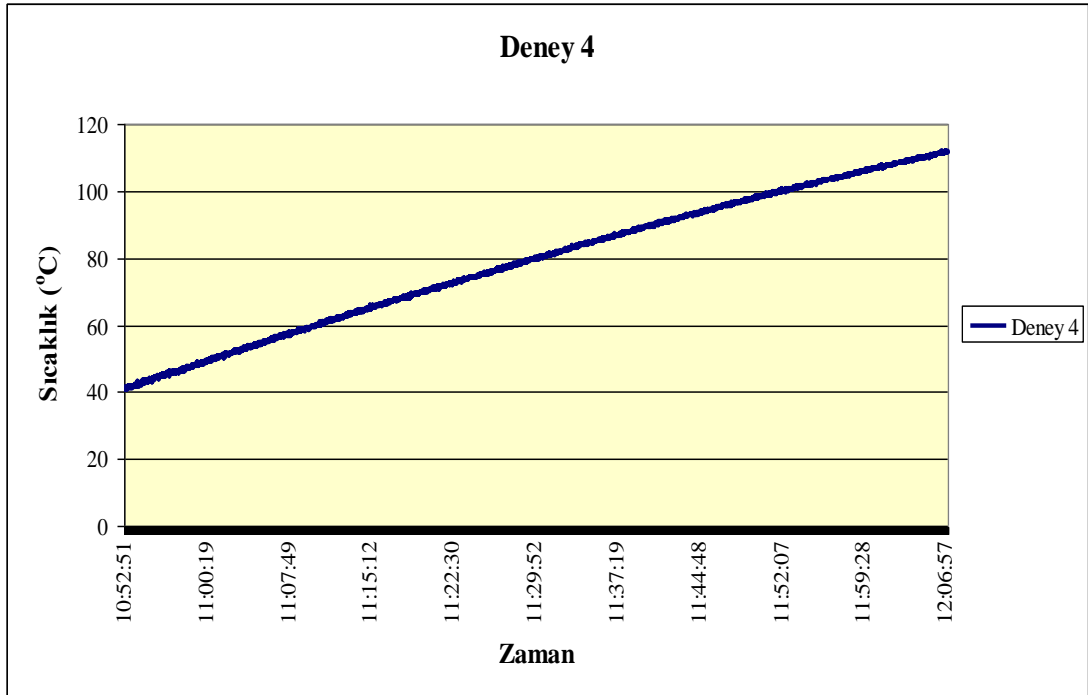
Şekil 5.1 D deney 1 için sıcaklık-zaman grafiği



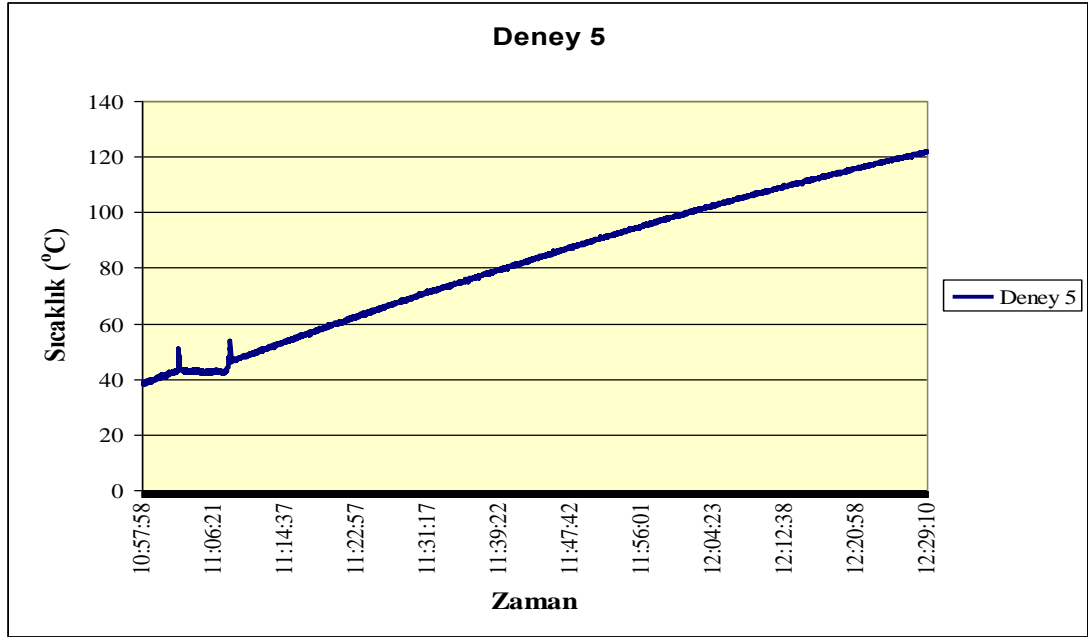
Şekil 5.2 D deney 2 için sıcaklık-zaman grafiği



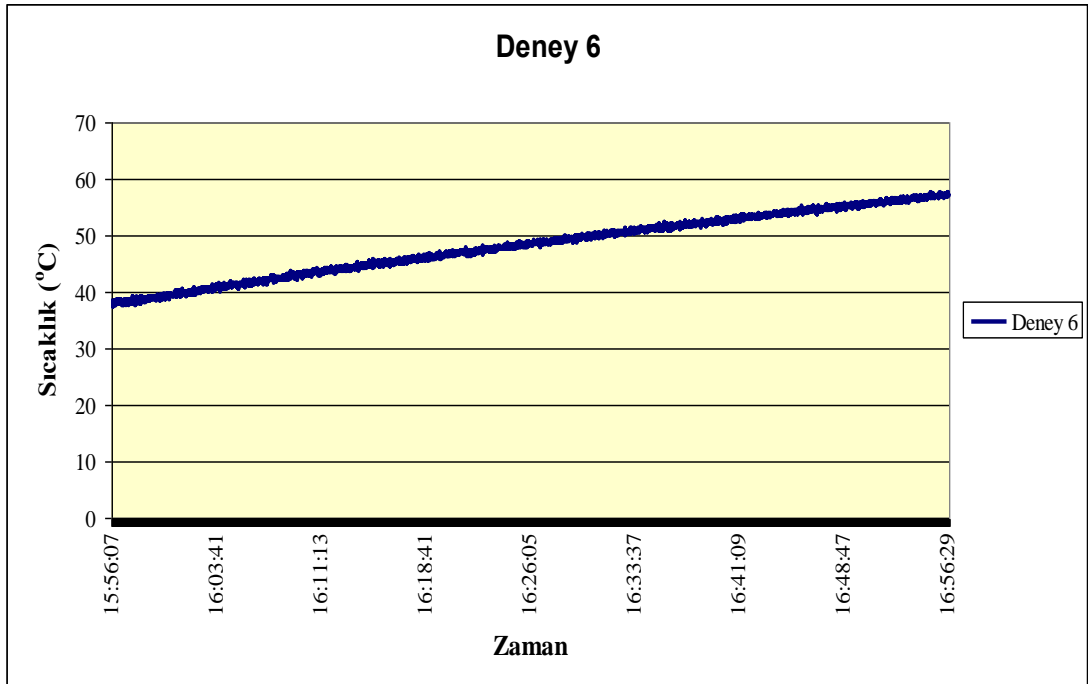
Şekil 5.3 Deney 3 için sıcaklık-zaman grafiği



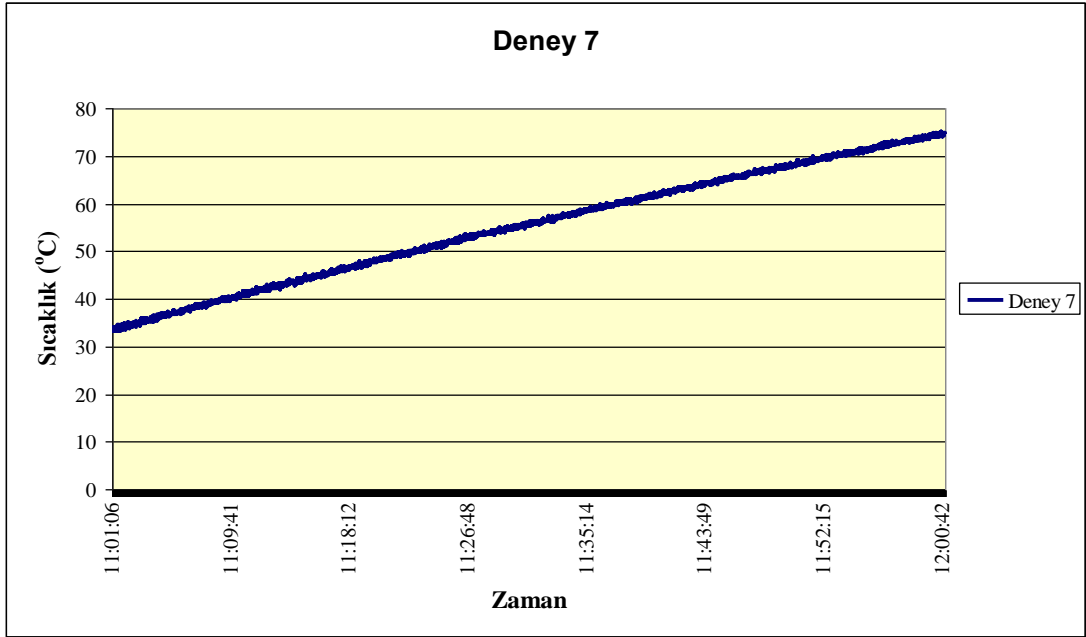
Şekil 5.4 Deney 4 için sıcaklık-zaman grafiği



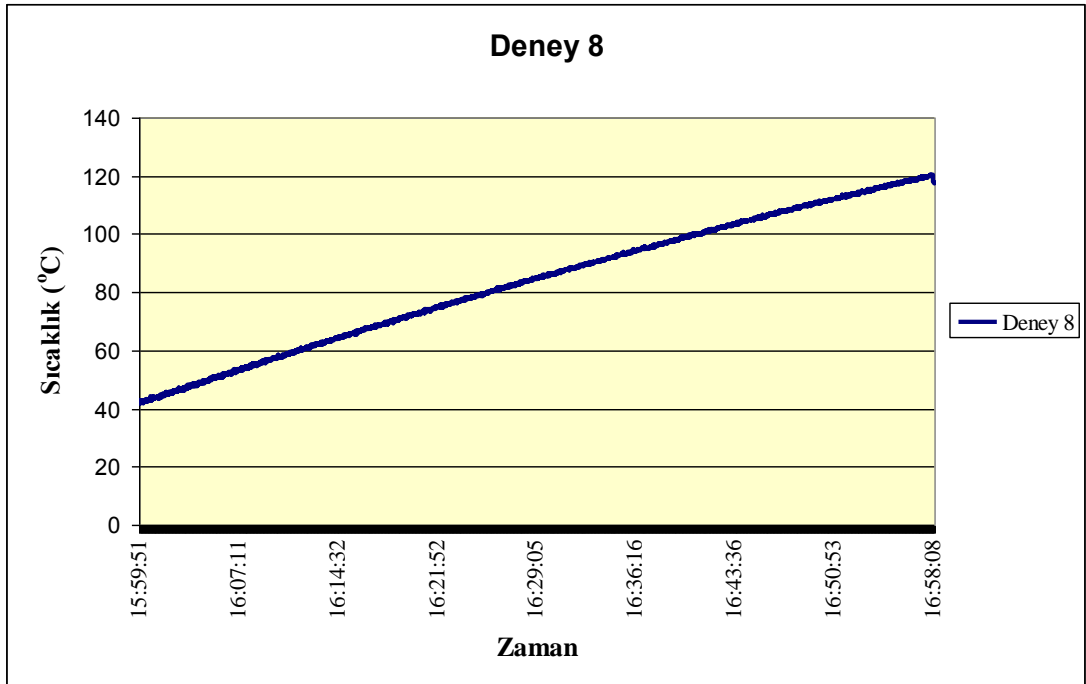
Şekil 5.5 Deney 5 için sıcaklık-zaman grafiği



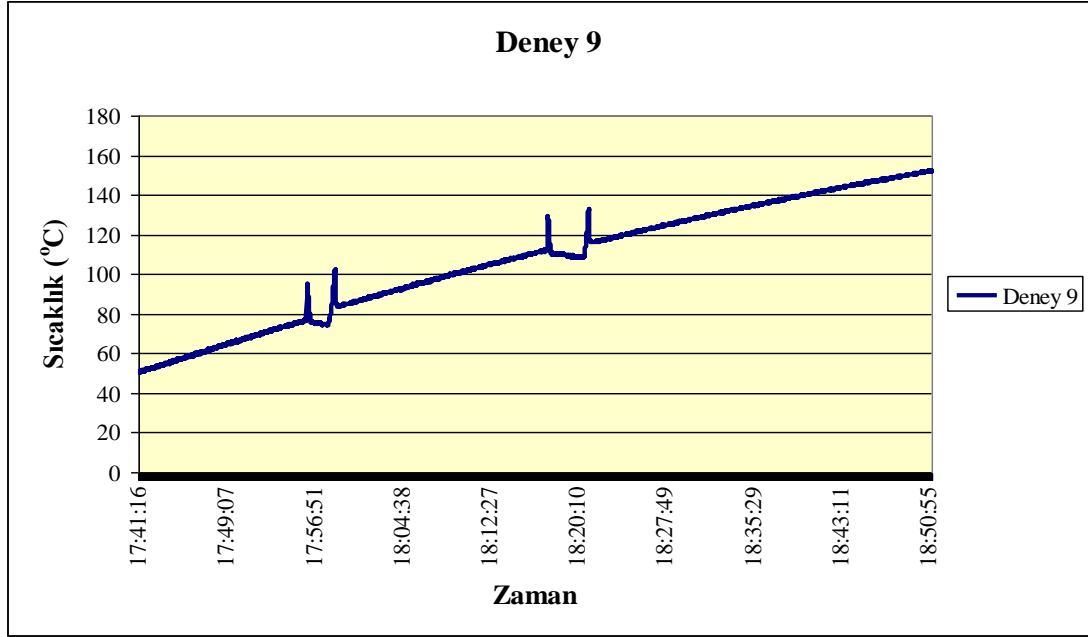
Şekil 5.6 Deney 6 için sıcaklık-zaman grafiği



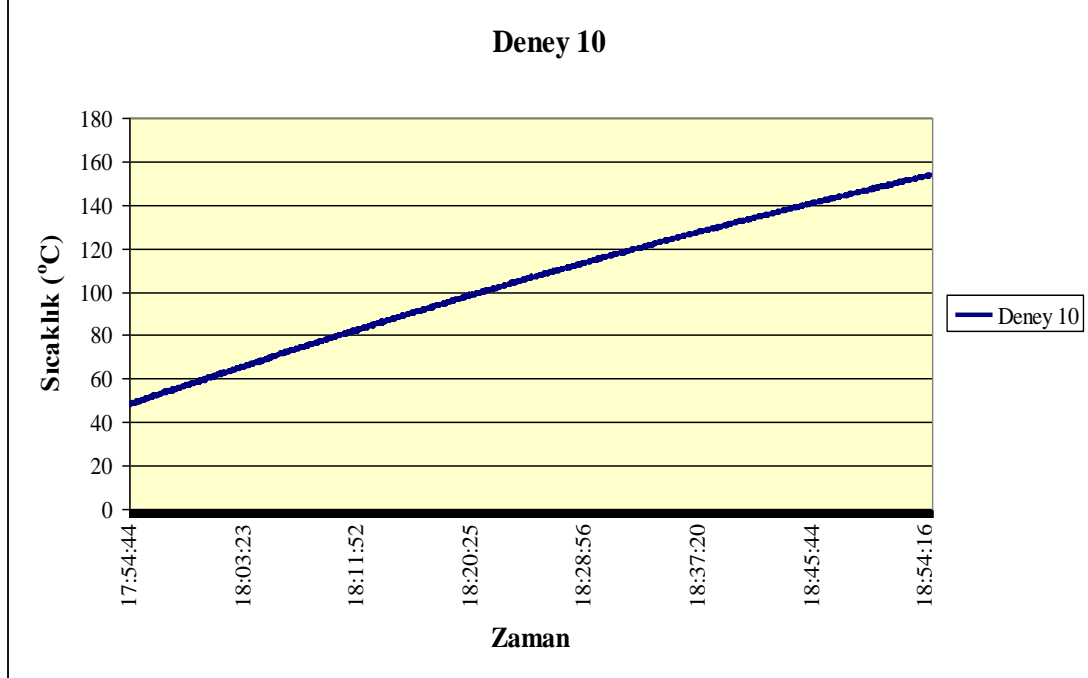
Şekil 5.7 Deney 7 için sıcaklık-zaman grafiği



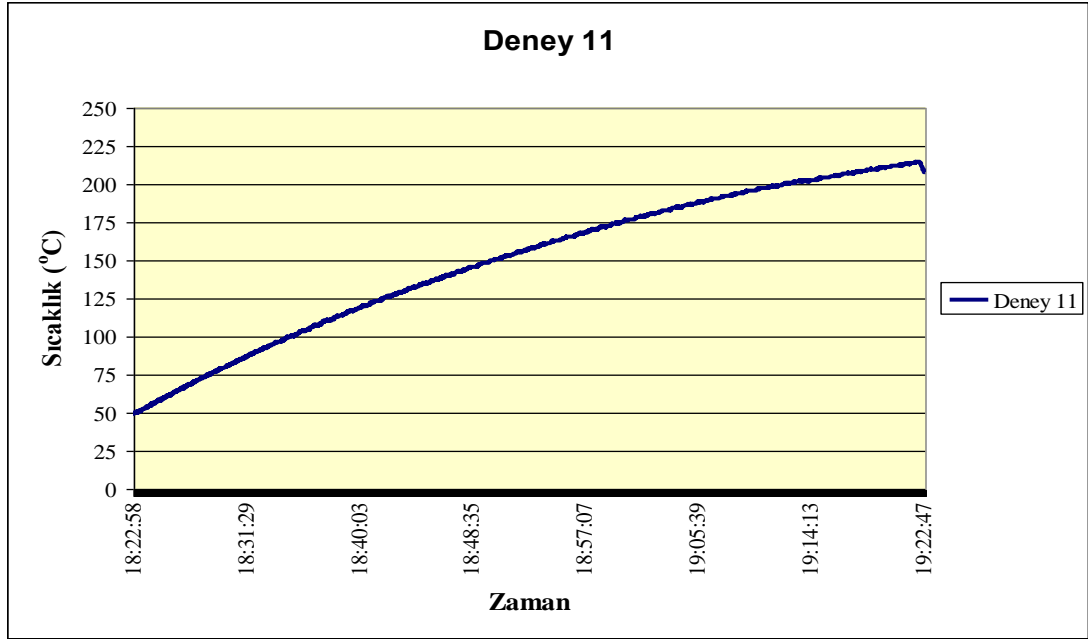
Şekil 5.8 Deney 8 için sıcaklık-zaman grafiği



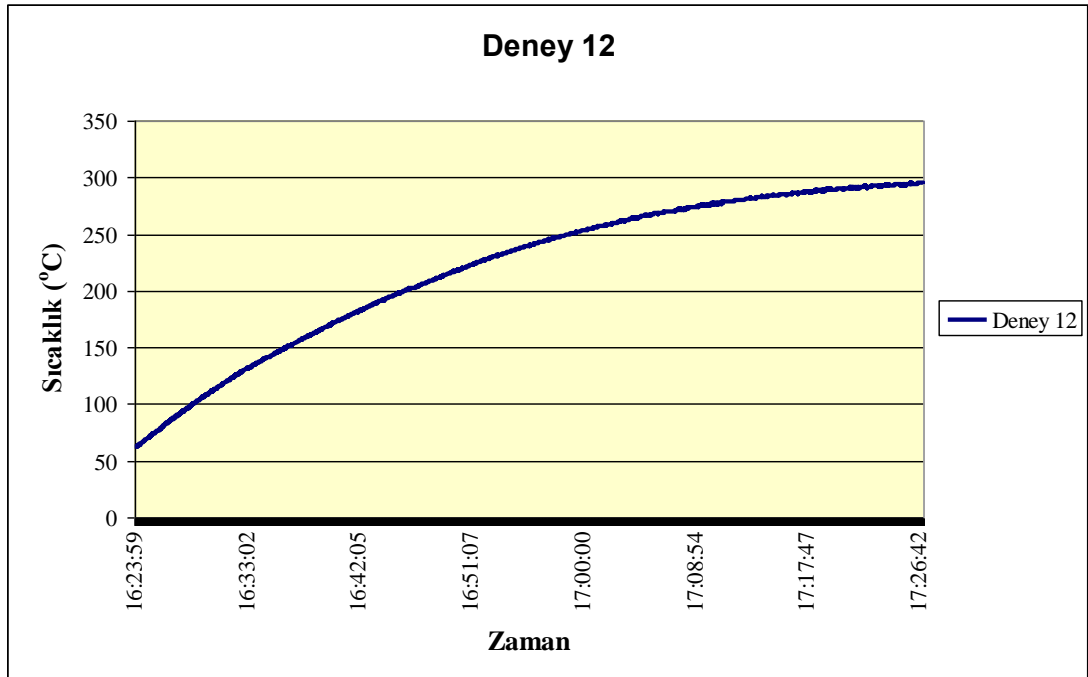
Şekil 5.9 Deney 9 için sıcaklık-zaman grafiği



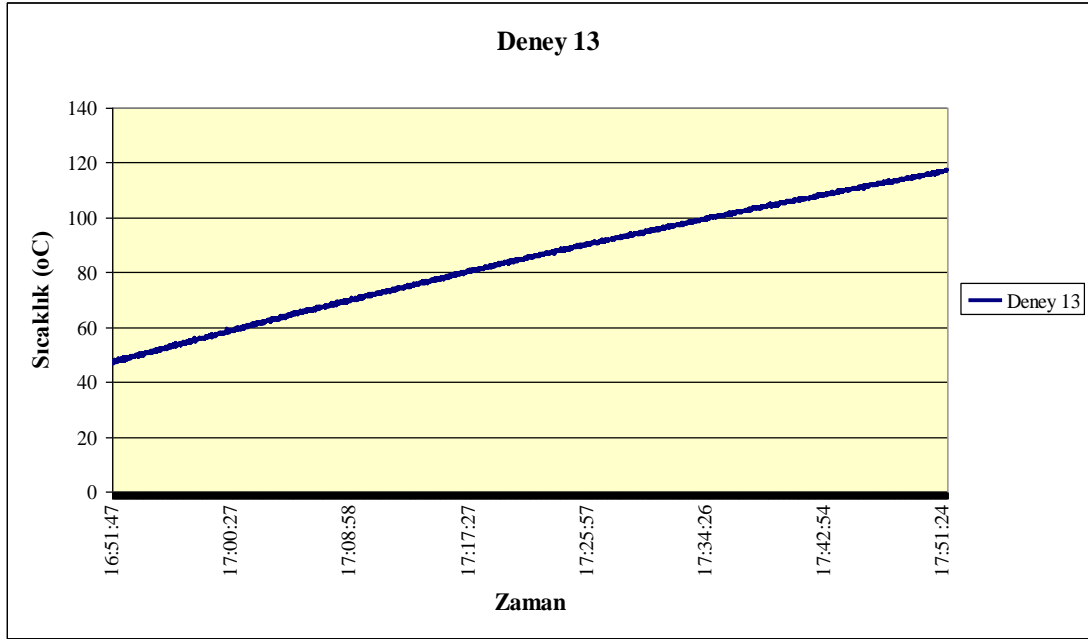
Şekil 5.10 Deney 10 için sıcaklık-zaman grafiği



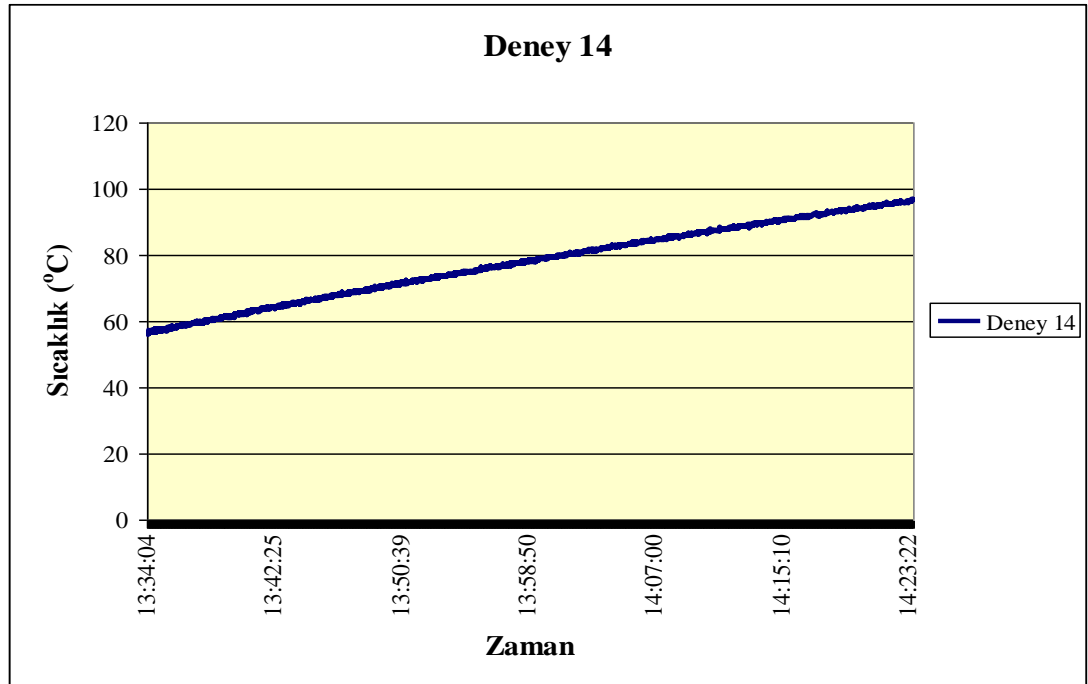
Şekil 5.11 Deney 11 için sıcaklık-zaman grafiği



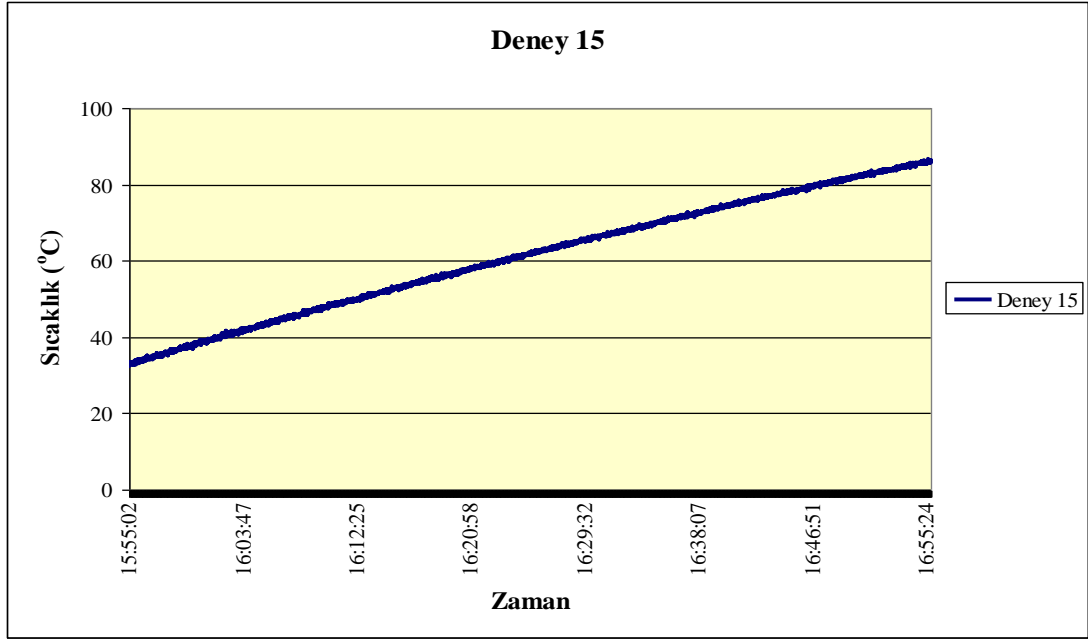
Şekil 5.12 Deney 12 için sıcaklık-zaman grafiği



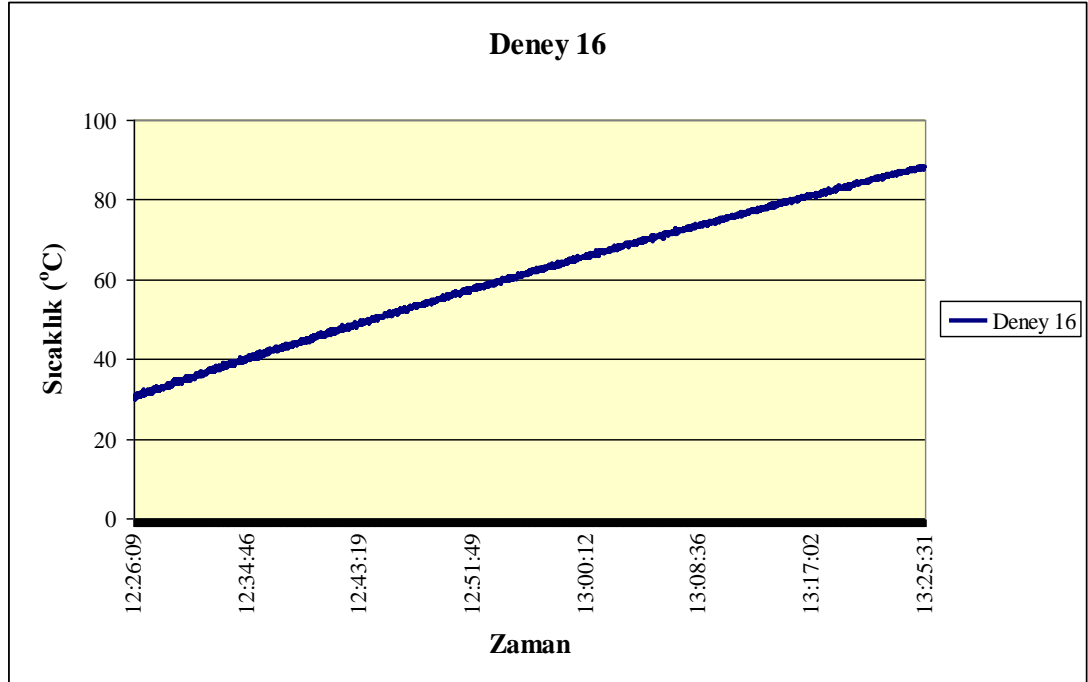
Şekil 5.13 Deney 13 için sıcaklık-zaman grafiği



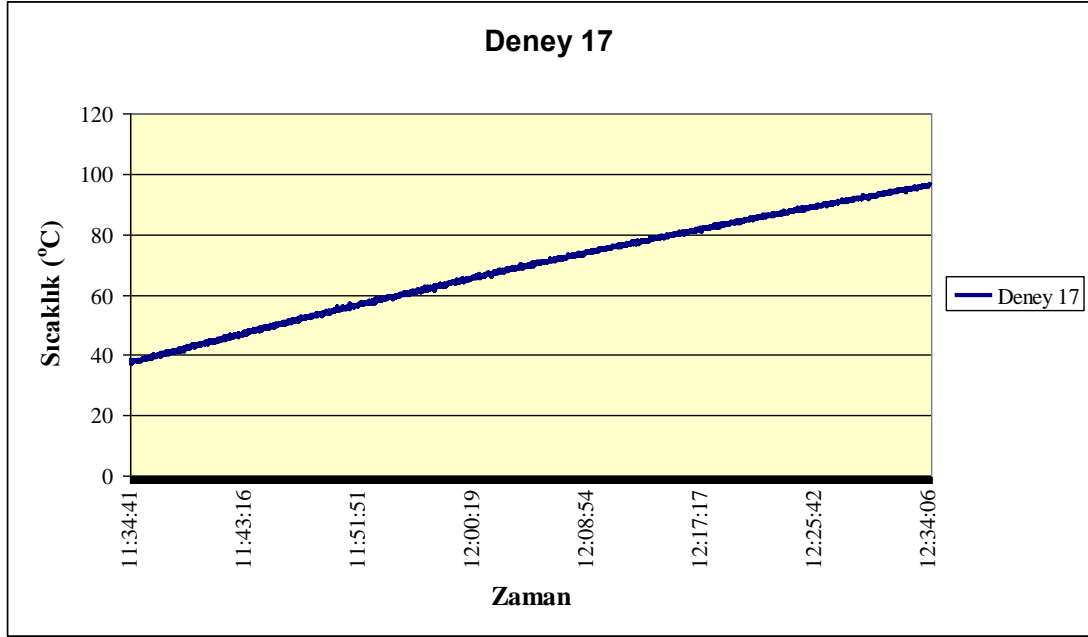
Şekil 5.14 Deney 14 için sıcaklık-zaman grafiği



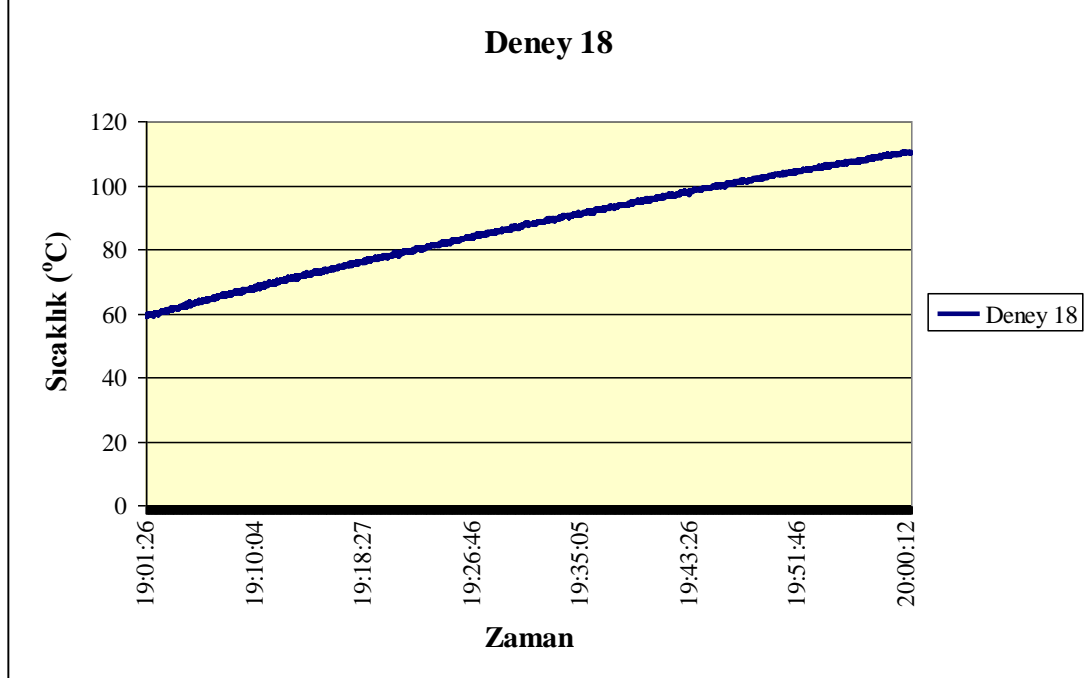
Şekil 5.15 Deney 15 için sıcaklık-zaman grafiği



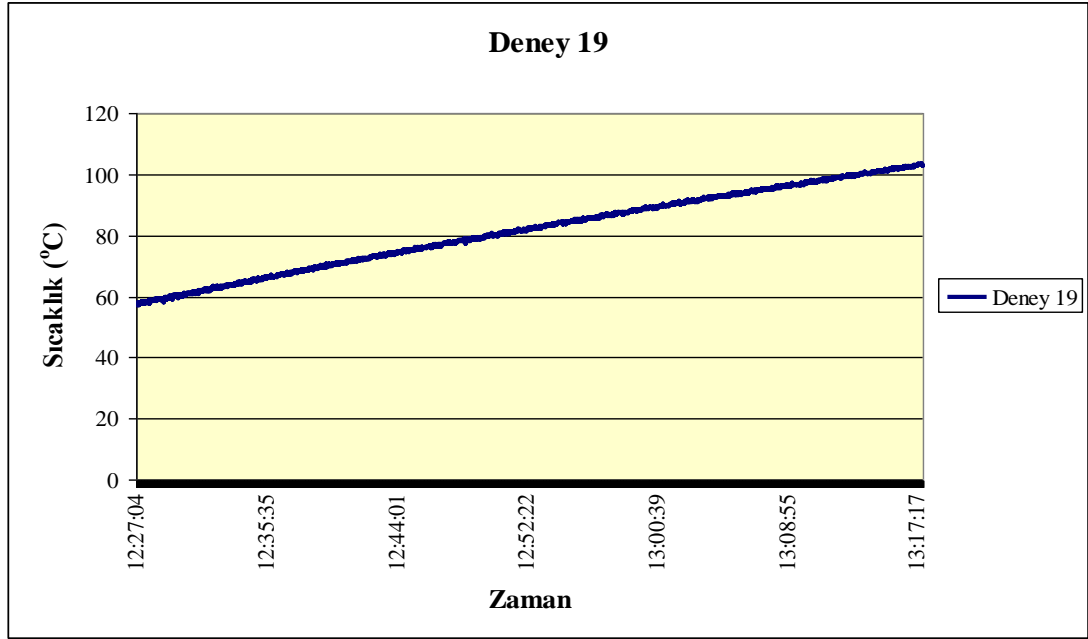
Şekil 5.16 Deney 16 için sıcaklık-zaman grafiği



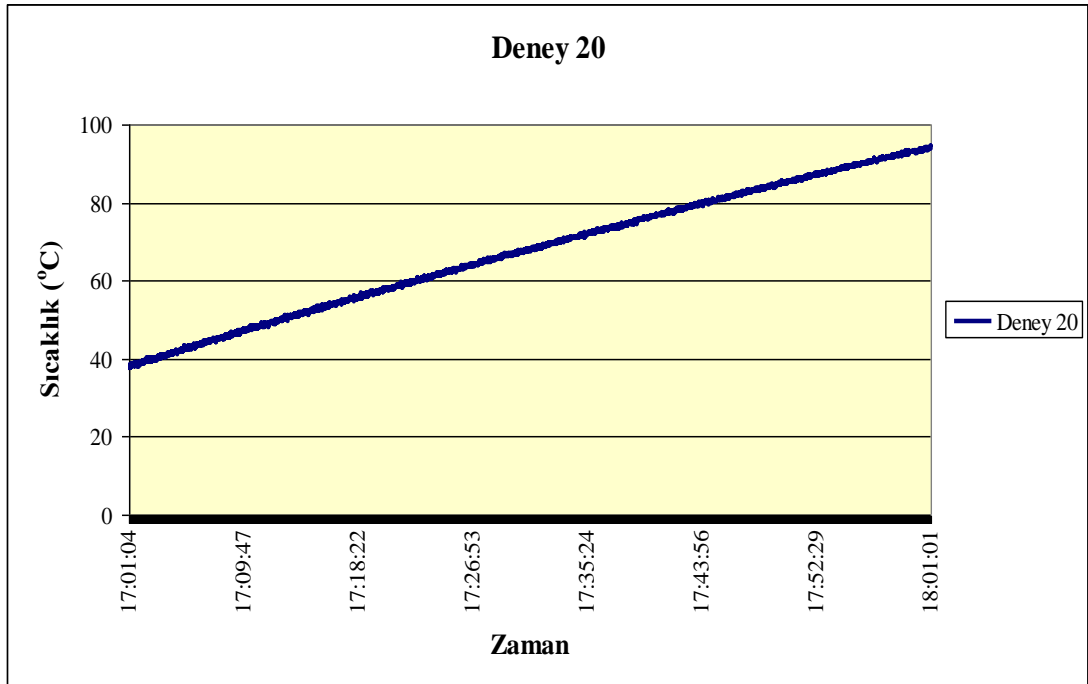
Şekil 5.17 Deney 17 için sıcaklık-zaman grafiği



Şekil 5.18 Deney 18 için sıcaklık-zaman grafiği



Şekil 5.19 Deney 19 için sıcaklık-zaman grafiği



Şekil 5.20 Deney 20 için sıcaklık-zaman grafiği

5.4 Plazma Daldırma İyon İmplantasyonu İşleminin Uygulanışı

Plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII) işleminin gerçekleştirildiği düzenek PIII sistemidir ve Şekil 5.21’de gösterilmektedir. PIII işlemi aşağıda belirtilen sıra ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.21 Plazma daldırma iyon implantasyonu (PIII) sistemi

1. Ultrasonik temizleme ile temizlenen numuneler vakum odası içersindeki numune tutucu üzerine yerleştirilir. Pirometrenin konumu kontrol edilir ve vakum odasının kapağı kapatılır. Pirometreye bağlı olan bilgisayar açılır ve vakum odası pirometre aracılığıyla sıcaklığın zamana bağlı olarak grafiğini çizdiren MICRON/IMPAC programı hazır hale getirilir.

2. Sistem için gerekli soğutma suyu (şebekeden) ve basınçlı hava (kompresör ile) temin edildikten sonra hava basıncının 4 bar'dan az olmaması gerektiği kontrol edilir. Daha sonra gaz tüpleri (bu çalışma için Ar ve N₂) açılır.

3. Sistemin ana elektrik şalteri açılır. Sistemin PLC kontrol ünitesi üzerindeki ekranlar aktif ve çalışır duruma gelmiştir.

4. Sistem herhangi bir uyarı vermiyorsa (soğutma suyu, hava, işlem gazı veya tahliye gazı eksikliği) kontrol ünitesi üzerindeki birincil pompa düğmesine basılarak birincil pompa çalıştırılır ve vakum odasındaki basınç 1,3 mbar seviyesine ulaşınca kadar beklenir.

5. Daha sonra turbo pompa aktif hale getirilir ve vakum odasındaki basınç $9,8 \cdot 10^{-5}$ mbar mertebesine ulaşınca kadar beklenir.

6. İstenilen vakum ortamı sağlanınca işlem gazı düğmesine basılarak vakum odası içerisine işlem gazı gönderilmeye başlanır. İçerideki basınç $3,5 \cdot 10^{-2}$ mbar seviyesine ulaşınca dek gaz akış ayarı yapılır. Basınç istenen değere ulaşınca gaz akış seviyesi o konumda bırakılır ve implantasyon işlemine geçilir.

7. Vakum odasında plazma ortamının oluşturulması için mikrodalga güç kaynağı açılır ve plazma ortamı oluşturulur. Oluşan plazma vakum odası arkasındaki gözetleme penceresinden kontrol edilerek stabil hale gelinceye kadar mikrodalga kaynağının gücü ayarlanır.

8. Sonrasında yüksek gerilim darbe jeneratörü'nün şalteri açılır. Gerilim, frekans ve periyot ayarları deney parametrelerine göre ayarlanır. Filament düğmesine basılarak yüksek gerilim aktif hale getirilir. Numune yüzeyinde oluşmuş olabilecek oksit tabakalarını temizlemek amacıyla 5 dakika süre ile düşük bir gerilim değerinde beklenilmesi ve daha sonra asıl gerilim parametresine geçilmesi uygundur. Deney

başlatıldığı anda MICRON/IMPAC programına sıcaklık-zaman grafiği çizdirilmeye başlanır.

9. Deney süresi tamamlandıktan sonra cihaz yukarıda anlatılan sıranın tam tersi uygulanarak kapatılır. Kapatma işlemi bittikten sonra vakum odasındaki basıncı atmosfer basıncına eşitlemek için Ar tahliye gazı kullanılır. Basınç eşitlendiğinde numuneler vakum odasından çıkartılır.

5.5 Metalografik Muayene

Plazma daldırma iyon implantasyonu işlemine tabi tutulmuş numune yüzeyinin yapısal değişimlerini araştırmak için hem yan yüzey hem de üst yüzey incelenmiştir. Buna göre numuneler bakalite alındıktan sonra sırasıyla 400, 600, ve 1200 kum SiC su zımparası ile zımparalanmış ve daha sonra 0,05 mikronluk parlatıcılar (alumina süspansiyon) ile kullanılan (parlatma kumaşı) keçe ile numune yüzeyleri parlatılmıştır. Hemen sonrasında parlatma işleminden çıkan numune yüzeylerinde leke oluşmaması için numune etil alkol ile yıkanmış ve kurutma cihazında yüzeyler kurutulmuştur. Parlatılan numuneler 1 ml HF, 2 ml HNO₃ ve 50 ml H₂O çözeltisinde dağlanmıştır. Dağlama için yaklaşık 15 saniye yeterli olmuştur.

Hazırlanan numuneler Nikon Epiphot 200 optik Mikroskobu ile 500 ve 2000 büyütme sağlanarak incelenmiş ve gelişen tabakaların resimleri NS-Elements D 2.30 programı ile bilgisayar ortamına aktarılmıştır.

5.6 XRD (X Işını Difraksiyonu) Çalışması

PIII uygulanmış numune yüzeylerindeki tabaka yapılarını ve fazlarını tespit etmek amacıyla XRD çalışması yapılmıştır. Bu çalışma Dokuz Eylül Üniversitesi Metalurji Malzeme Mühendisliği laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

5.7 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) İle İnceleme Ve Tabaka Kalınlıklarının Ölçümü

PIII uygulanmış numuneler üzerinde oluşmuş tabaka yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir ve numune yüzeyi üzerinde oluşan tabaka kalınlıkları SEM incelemelerine bağlı olarak çekilmiş iç yapı fotoğrafları üzerinden ölçülmüştür. SEM incelemeleri deney parametrelerine göre çeşitli büyütme altlarında yapılmıştır.

5.8 Aşınma Deneyi

Farklı şartlar altında plazma daldırma iyon implantasyonu ile nitrülenmiş numunelerin her bir grubundan birer numune ve işlem görmemiş alaşımdan da bir numune pim disk aşınma test makinasında test edilmiştir. Aşınma testleri kuru sürtünme şartları (herhangi bir yağlama yapılmadan) altında ASTM G99 standartlarına uygun olan pim disk aşınma test makinesinde gerçekleştirilmiştir. Aşındırma diski 120 mm çapında, 18 mm kalınlığındadır ve sertliği 60 ± 2 HRC dir. Disk malzemesi yağda sertleştirilmiş AISI 4140 çeliğidir. Testte mevcut aşındırma yükü 10 N ve diskin çevresel hızı 0.6 m/s (97 d/dk)'dir. Numune toplam kayma mesafesi ise 200 metredir. Bütün aşınma testleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.22'de testte kullanılan aşınma cihazını görülmektedir.

Numunelerin ağırlık kayıpları $\pm 10^{-4}$ g. hassasiyetinde olan Precisa marka hassas terazi ile ölçülmüştür. Test öncesi numuneler ve disk yüzeyleri aseton ile temizlenmiştir. Diskin üzerine sıvanmış numune artıkları, her tartım sonrası disk SiC zımpara ile zımparalanarak ve etil alkol ile silinerek giderilmeye çalışılmıştır. Ayrıca numunelerin ağırlıkları hassas terazide ölçülmeden evvel tüm yüzeyleri etil alkol ile temizlenmiştir. Aşınma numuneleri Nikon Epiphot 200 optik mikroskobu ile incelenmiştir.



Sekil 5.22 Aşınma deneyinde kullanılan test cihazı

BÖLÜM ALTI

DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

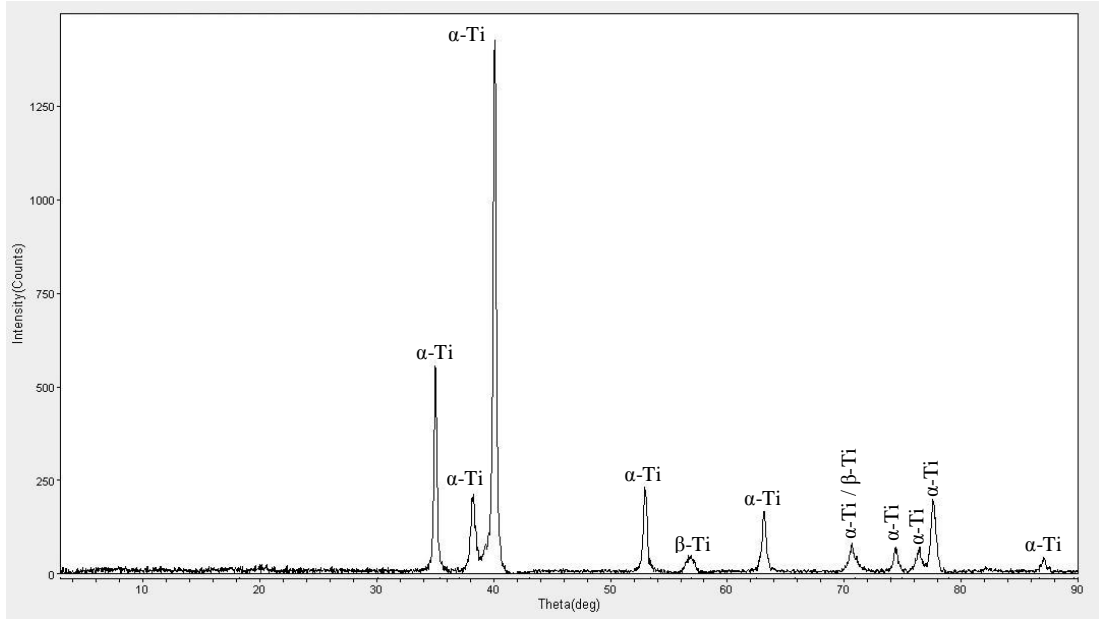
6.1 XRD (X – Işını Difraksiyonu) Analizi

Plazma daldırma iyon implantasyonu ile nitrürlenmiş Ti6Al4V alaşımlarının yüzeyinde oluşan tabakaları tespit etmek amacıyla farklı işlem parametrelerine göre (darbeli yüksek gerilim, frekans, darbe süresi, işlem süresi) oluşan farklı sıcaklıklarda elde edilen numuneler, X-Işını difraktometrede 3 - 90 derece θ açısı arasında taratılarak, X-Işını ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Difraksiyon analizlerinde iki farklı nitrüre rastlanmıştır. Bunlar, yüzey merkezli kübik yapıda δ -TiN, ve tetragonal yapıda ϵ -Ti₂N (ϵ) fazlarıdır. Plazma daldırma iyon implantasyonu ile nitrürlenmiş Ti6Al4V alaşımı numunelerinde sıcaklığın ve işlem süresinin artışı ile doğru orantılı olarak δ -TiN ve ϵ -Ti₂N (ϵ) fazlarının piklerinin arttığı görülmüştür.

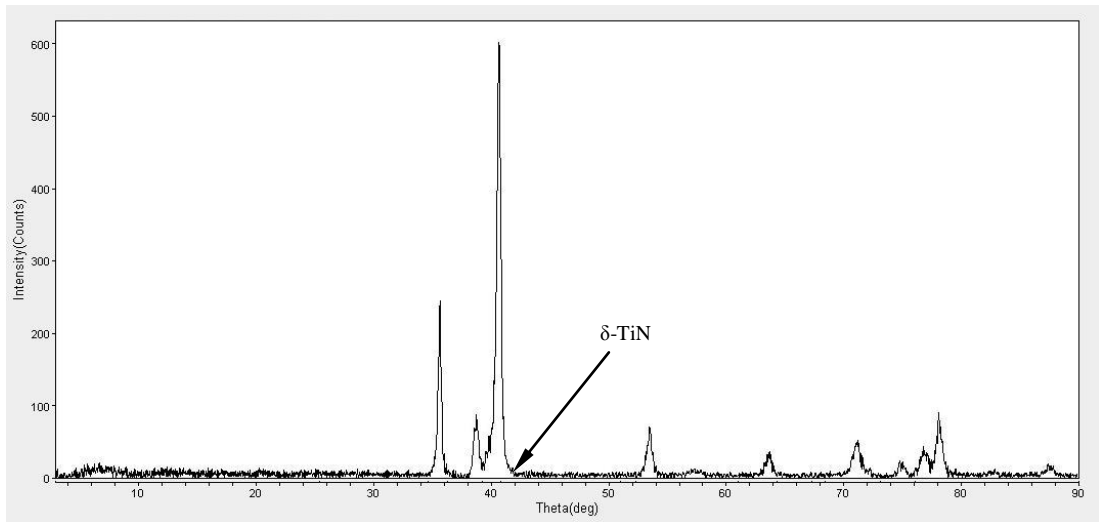
XRD analiz sonuçlarına göre tüm işlem görmüş numuneler için farklı sıcaklık noktalarına ulaşılmasına rağmen elde edilen tabakaların aynı faz kompozisyonlarına sahip olduğu ve benzer kırınım açısı değerlerinde tespit edildiği grafiklerden görülmektedir.

Malzeme nitrürlendiğinde oluşan nitrürler nedeniyle yapı içerisinde yüksek iç gerilimler oluşacaktır. Nitrürlenmiş tabakada çok yüksek iç gerilmelerin oluşmasına neden olan bu nitrürler XRD analizlerinde oluşan nitrür fazlarının yükselmesi (dikleşmesi) ile kendilerini gösterirler. Fakat nitrür oluşumuna bağlı olarak yapı içerisinde yüksek gerilim olduğu düşünüldüğünde ana yapının piklerinin de artan iç gerilmeler nedeniyle değişmesi gerekir ve deneyden deneye farklılık göstermekle birlikte yaklaşık olarak α -Ti piklerinin plazma daldırma iyon implantasyonu sonucunda oluşmuş ϵ -Ti₂N ve δ -TiN pikleri ile birlikte ufak değişimler gösterdiği (yoğunluk değerlerinin değiştiği) grafikler incelendiğinde görülecektir.

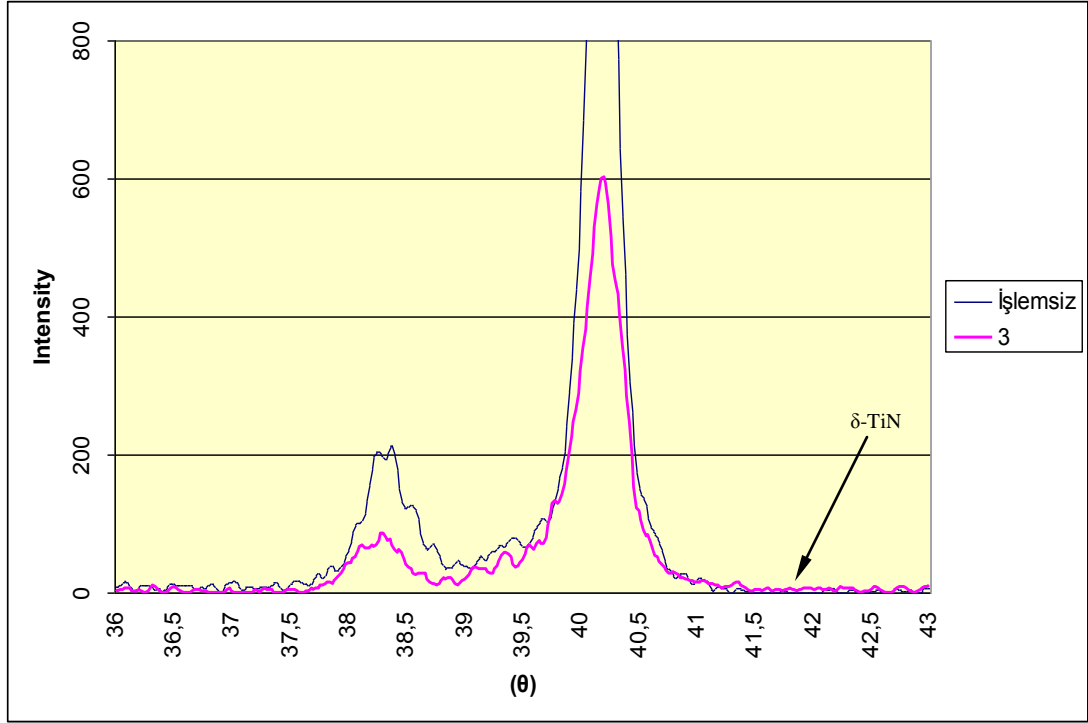
Tüm numuneler için XRD analizleri RIGAKU D/MAX- 2200 cihazıyla CuK α radyasyon (X-ışını) kullanılarak yapılmıştır.



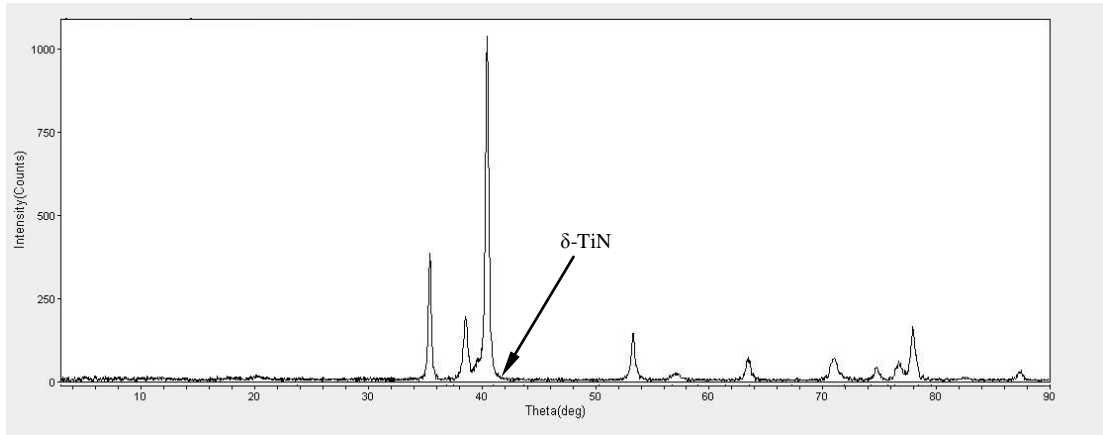
Şekil 6.1 İşlem görmemiş Ti6Al4V alaşımına ait X-ışını difraksiyon analizi



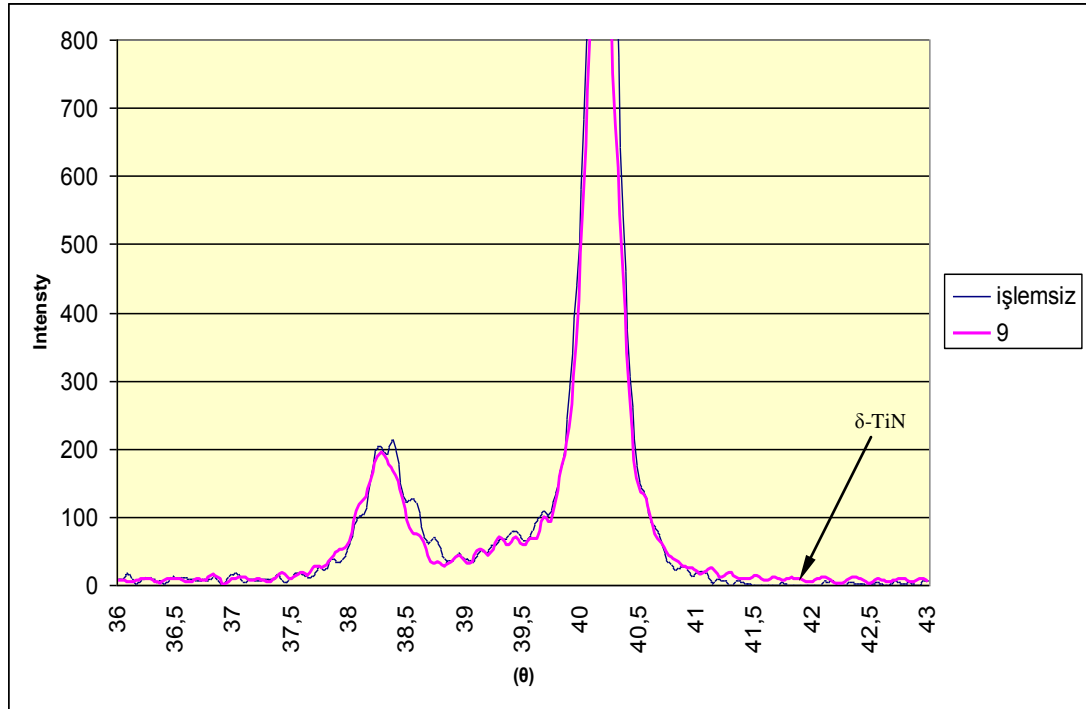
Şekil 6.2 Deney 3'e ait X-ışını difraksiyon analizi



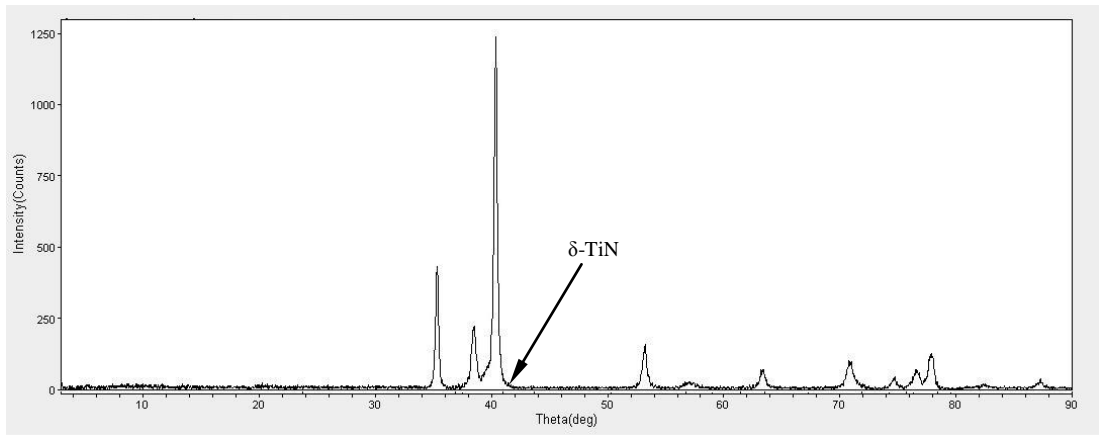
Şekil 6.3 Deney 3'e ait 36°-43° θ dereceleri arası X-ışını difraksiyon analizi detayı



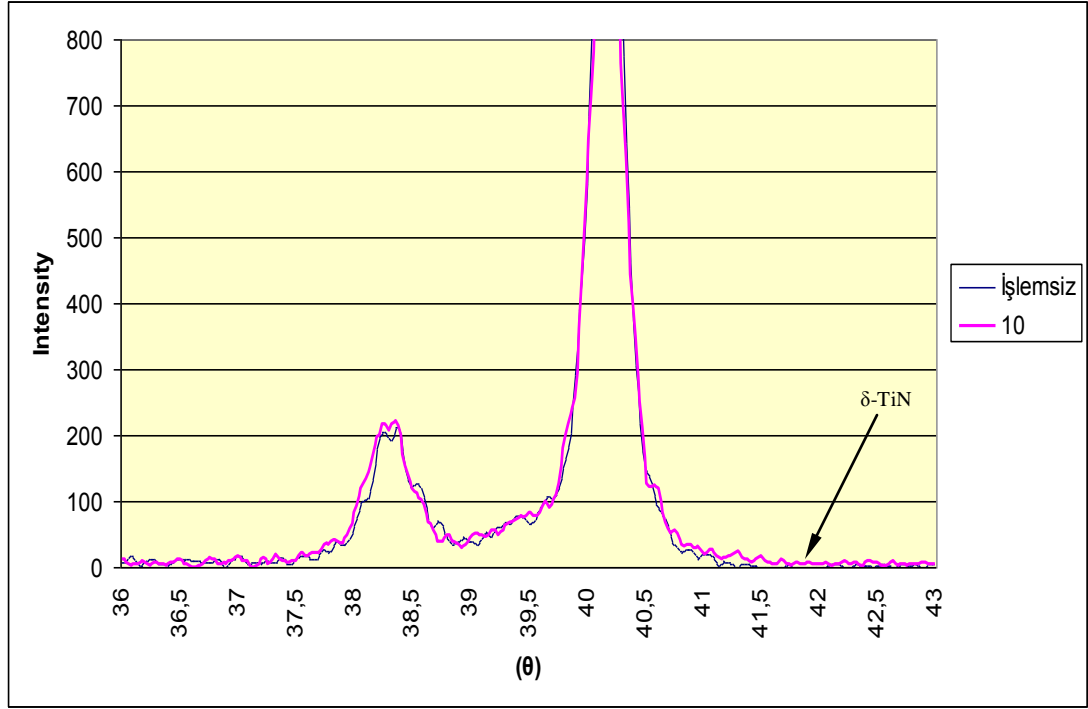
Şekil 6.4 Deney 9'a ait X-ışını difraksiyon analizi



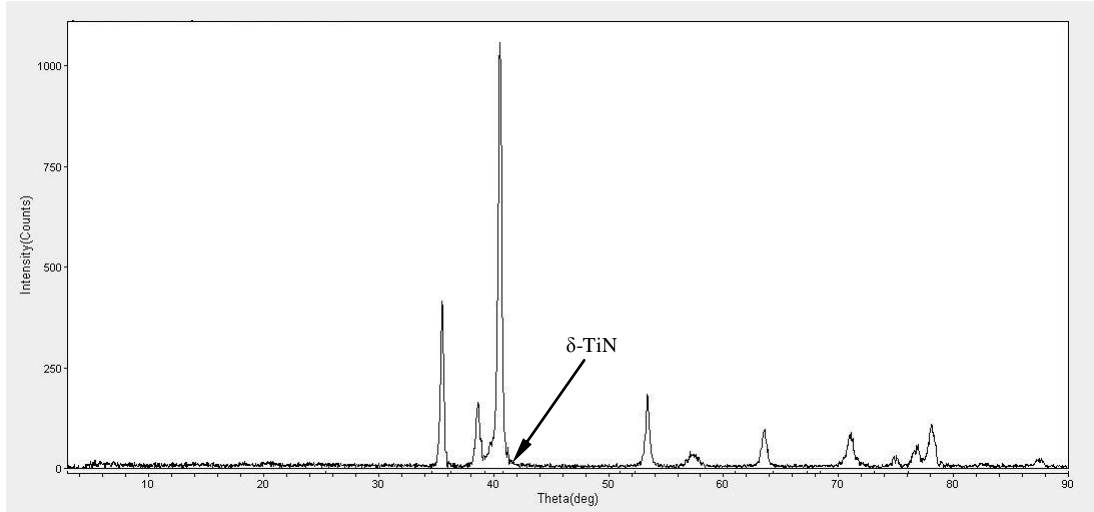
Şekil 6.5 Deneysel 9'a ait 36° - 43° θ dereceleri arası X-ışını difraksiyon analizi detayı



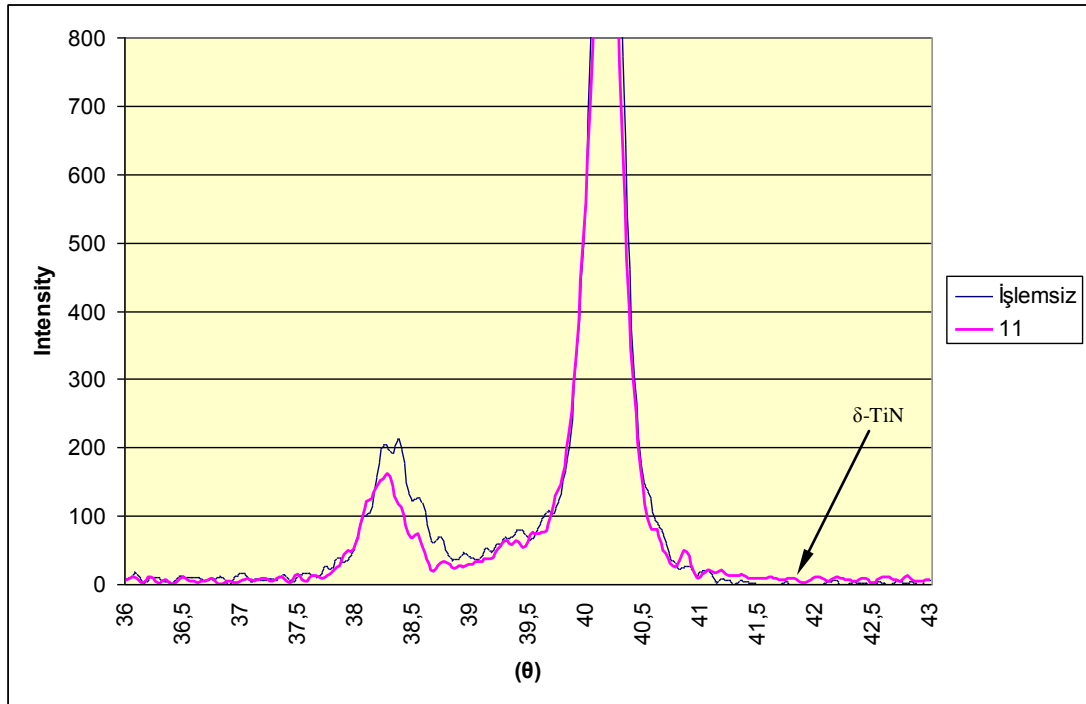
Şekil 6.6 Deneysel 10'a ait X-ışını difraksiyon analizi



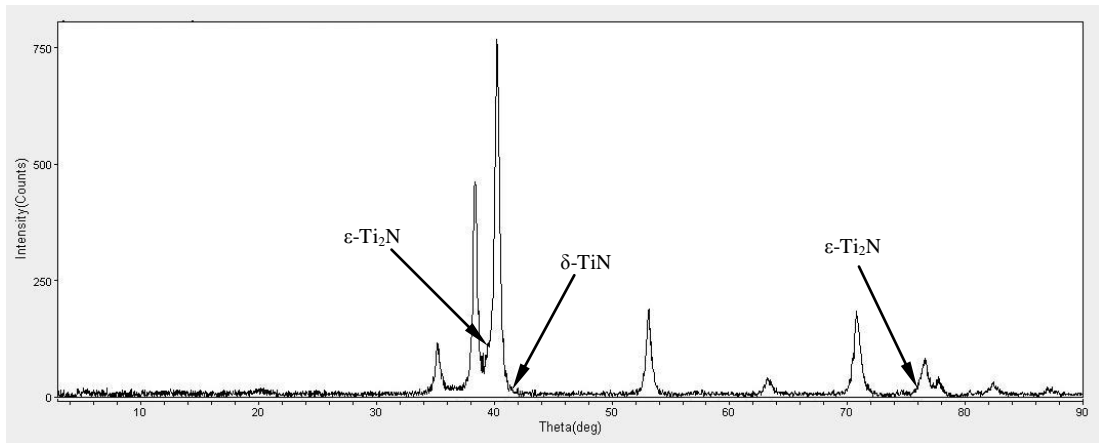
Şekil 6.7 Deney 10'a ait 36° - 43° θ dereceleri arası X-ışını difraksiyon analizi detayı



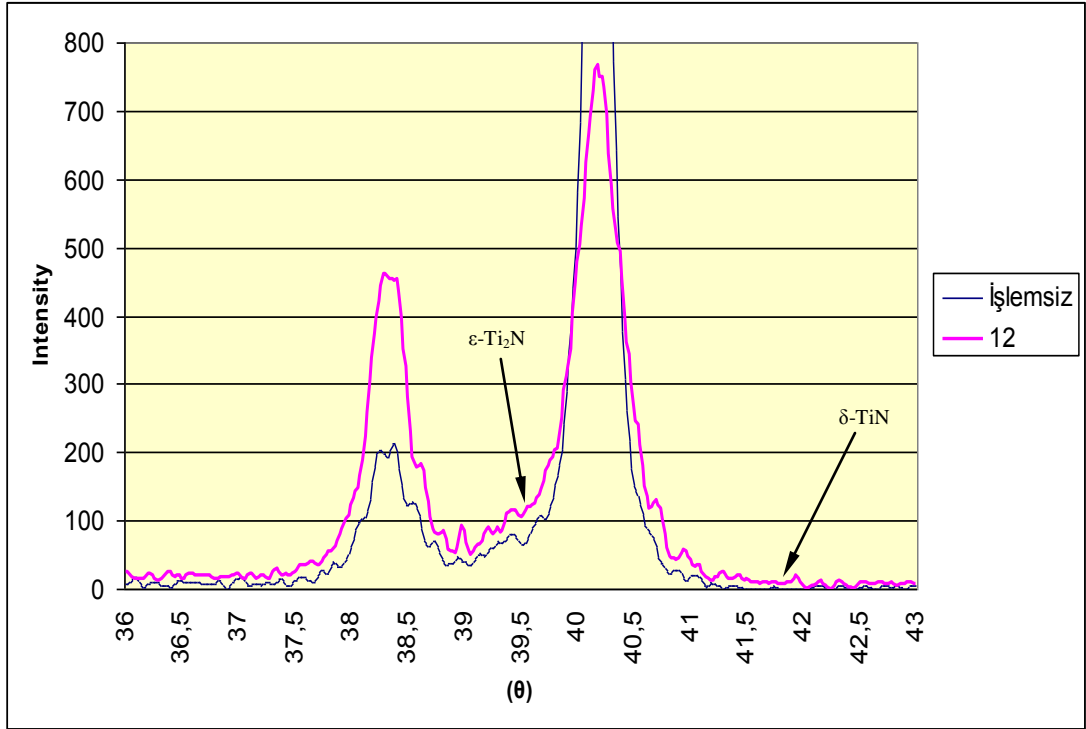
Şekil 6.8 Deney 11'e ait X-ışını difraksiyon analizi



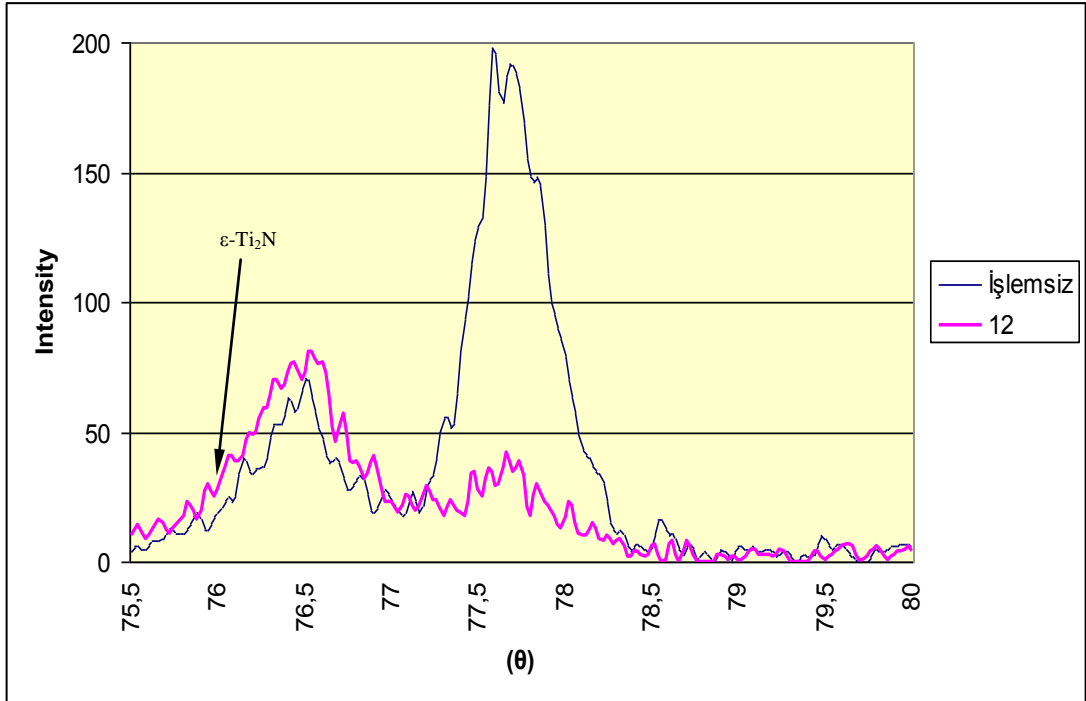
Şekil 6.9 Deneysel 11'a ait 36° - 43° θ dereceleri arası X-ışını difraksiyon analizi detayı



Şekil 6.10 Deneysel 12'ye ait X-ışını difraksiyon analizi



Şekil 6.11 Deney 12'a ait 36° - 43° θ dereceleri arası X-ışını difraksiyon analizi detayı

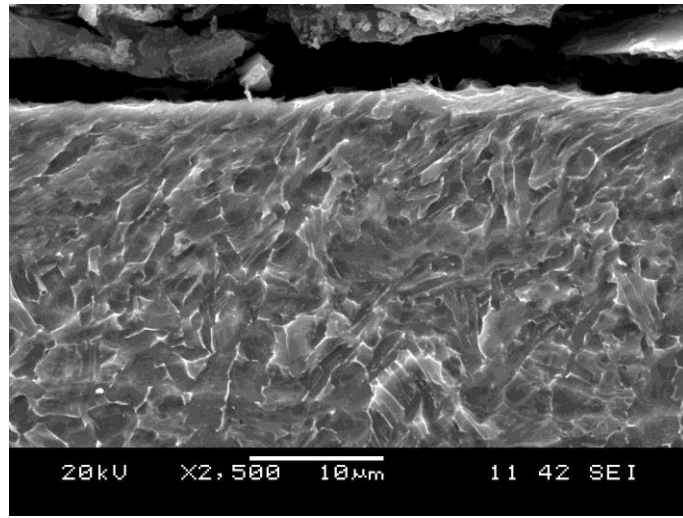


Şekil 6.12 Deney 12'a ait $75,5^{\circ}$ - 80° θ dereceleri arası X-ışını difraksiyon analizi detayı

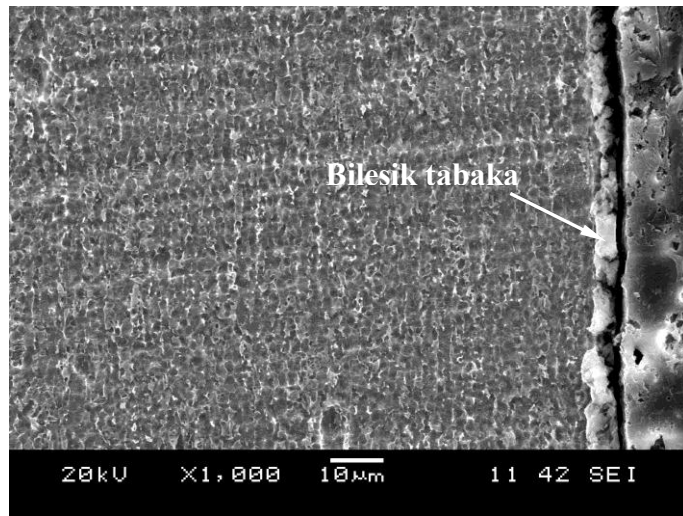
6.2 SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analizi

Plazma daldırma iyon implantasyonu ile nitrürlenmiş olan numunelerden seçilmiş olan bazı numunelerin tabaka yapıları taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. SEM incelemeleri JEOL JSM- 6060LGS + EDS cihazıyla yapılmıştır.

Farklı maksimum sıcaklık değerlerine ulaşmış, sabit 1 saat süreyle N₂ gazı eşliğinde plazma daldırma iyon implantasyonu işlemine tabi tutulmuş Ti6Al4V alaşımının nitrürlenmesi sonucunda, farklı işlem parametrelerine bağlı olarak farklı tabaka kalınlıkları fakat benzer mikroyapılar görülmüştür.



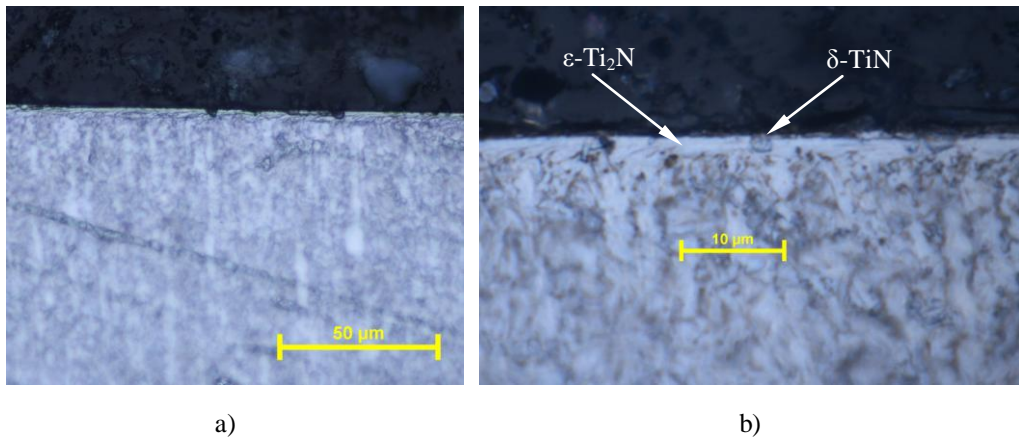
Şekil 6.13 Deney 3'e ait üst yüzey SEM görüntüsü



Şekil 6.14 Deney 12'ye ait yan yüzey SEM görüntüsü

6.3 Mikroyapının İncelenmesi

Çeşitli plazma daldırma iyon implantasyonu parametrelerinde nitrürlenmiş Ti6Al4V alaşımının içyapıları incelendiğinde tabaka oluşumunun ve tabaka kalınlığının sıcaklığın artmasıyla doğru orantılı olduğu görülmüştür. PIII ile nitrüleme esnasında gaz akış miktarı (N_2) sabit tutularak, PIII parametreleri değiştirilmiştir. İşlem sıcaklığı 300 °C'ye kadar çıkan 12. deney grubunda oluşan tabaka optik mikroskop ile çekilen resimde net bir şekilde görülmektedir. Malzeme yüzeyinin dış kısmında oluşan tabaka “bileşik tabaka” olarak adlandırılmaktadır ve bu yüzey tabakaları iki alt tabakaya ayrılmaktadır. Bunlar üstte gelişen δ -TiN tabakası ve bu tabakanın hemen altında gelişen ϵ -Ti₂N tabakasıdır. Şekil 6.15’de farklı PIII parametrelerinde nitrürlenmiş numunelerin yüzeyinde oluşan tabakaların 500X ve 2000X büyütme ile çekilmiş olan resimleri görülmektedir.



Şekil 6.15 Deney 12’ye ait üst yüzey mikroyapı resimleri a) 500X b) 2000X

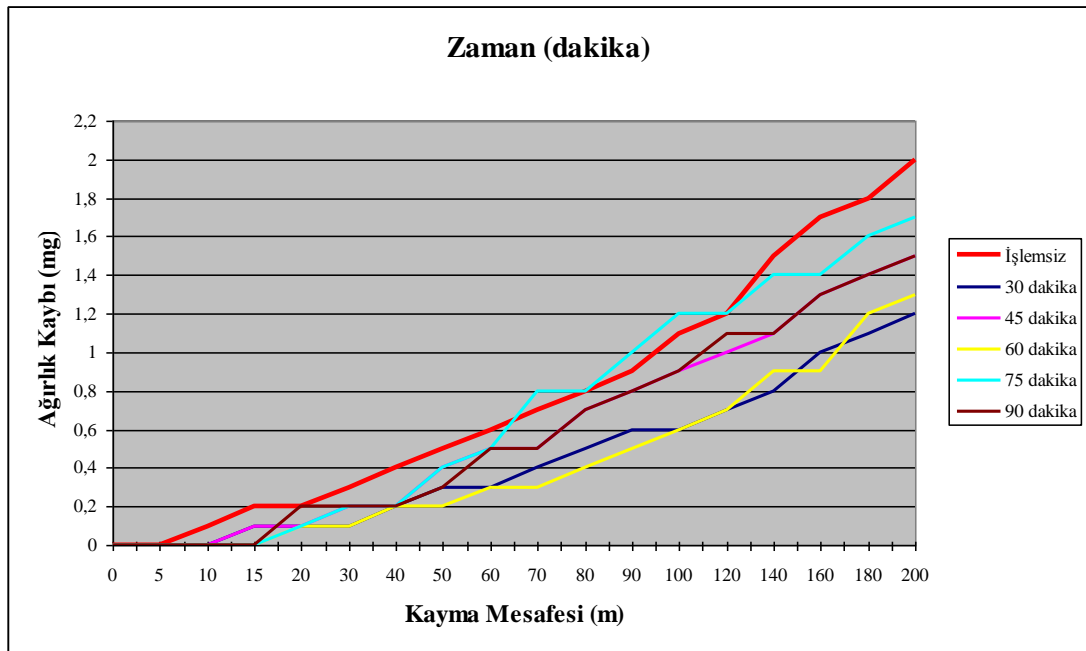
6.4 Aşınma Deneyi

Farklı işlem parametrelerinde plazma daldırma iyon implantasyonu ile nitrürlenmiş numuneler ve işlem görmemiş numune 10 N yük altında 0,6 m/s hızla, 200 m kayma mesafesinde pin-on-disk aşınma cihazında aşınma testine tabi tutulmuştur. Aşınma deneyi kuru aşınma test şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Kayma mesafesine bağlı olarak numunelerin ağırlıklarında meydana gelen değişimler Şekil 6.16, Şekil 6.17, Şekil 6.18 ve Şekil 6.19’da gösterilmiştir. Kayma

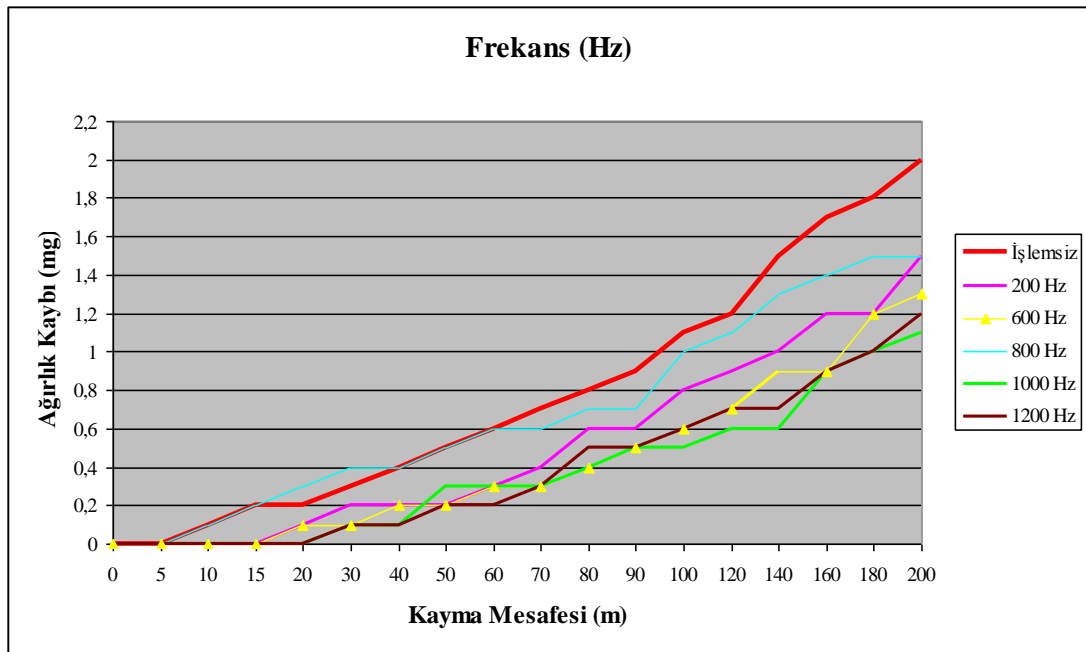
mesafesinin artması ile nitrülenmeyen numunenin ağırlığındaki değişim lineere yakındır. İşlem görmeyen numune plazma daldırma iyon implantasyonu ile nitrülenmiş numunelere göre daha yüksek aşınma sergilemiştir. Aşınma ile numune ağırlıklarındaki değişimler 4 farklı bölümde incelenmiştir. Şekil 6.16'da PIII ile nitrülen Ti6Al4V alaşımının aşınma davranışına zamanın etkisi, Şekil 6.17'de PIII ile nitrülen Ti6Al4V alaşımının aşınma davranışına frekansın etkisi, Şekil 6.18'de PIII ile nitrülen Ti6Al4V alaşımının aşınma davranışına darbeli yüksek gerilimin etkisi ve Şekil 6.19'da PIII ile nitrülen Ti6Al4V alaşımının aşınma davranışına darbe süresinin etkisi gösterilmiştir.

PIII ile 600 Hz'lik frekans, 50 μ s'lik darbe süresi ve 30 kV'luk darbeli yüksek gerilim sabit tutularak, 30, 45, 60, 75 ve 90 dakika boyunca nitrülen numunelerin aşınma davranışları Şekil 6.16'da görülmektedir. Genel olarak nitrülenmiş numuneler işlem görmeyen numuneye göre daha az ağırlık kaybetmişlerdir. 30 ve 60 dakika işlem gören numuneler ile 45 ve 90 dakika işlem gören numuneler neredeyse birbirlerinin aynı aşınma davranışı göstermişlerdir. 75 dakika nitrülen numune ise en çok ağırlık kaybeden numune olup aşınma direncinin diğer numunelere göre daha düşük olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6.16 PIII ile farklı işlem sürelerinde nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımlarının aşınma davranışları

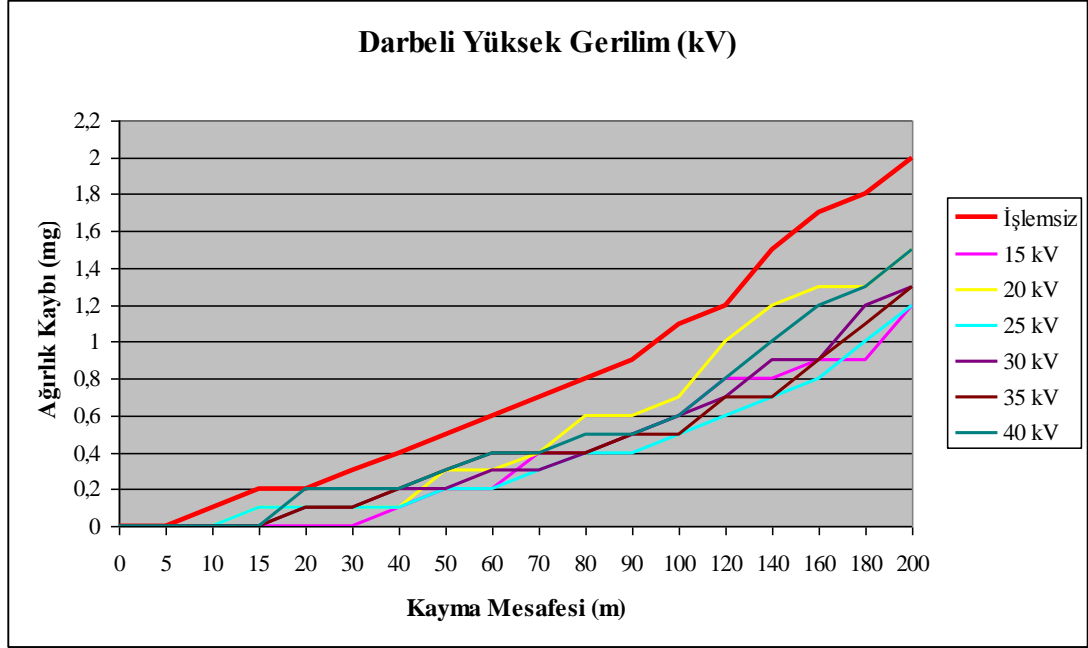
PIII ile 60 dakikalık nitrüleme süresi, 50 μ s'lik darbe süresi ve 30 kV'luk darbeleri yüksek gerilim sabit tutularak, 200, 400, 600, 800, 1000 ve 1200 Hz frekansta nitrülenen numunelerin aşınma davranışları Şekil 6.17'de görülmektedir. PIII işleminde frekansın artırılmasıyla numunelerdeki ağırlık kaybının azaldığı gözlemlenmiştir. 200 ve 600 Hz'lik frekanslarda işlem görmüş numunelerde 15 m kayma mesafesine kadar, 1000 ve 1200 Hz'lik frekanslarda işlem görmüş numunelerde ise 20 m kayma mesafesine kadar aşınma gerçekleşmemiştir. 800 Hz'lik frekansta işlem gören numunedeki aşınma miktarı işlemsiz numuneye yakın olup bu numunedeki aşınma miktarı diğer numunelerden daha fazladır.



Şekil 6.17 PIII ile farklı frekanslarda nitrülenmiş Ti6Al4V alaşımlarının aşınma davranışları

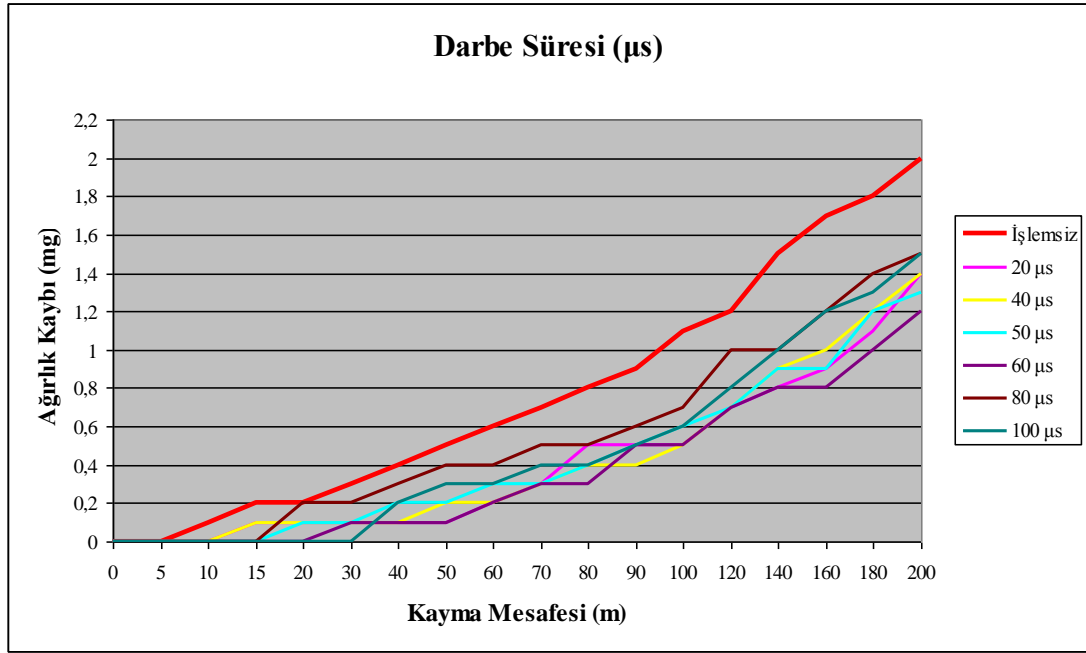
PIII ile 60 dakikalık nitrüleme süresi, 600 Hz'lik frekans ve 50 μ s'lik darbe süresi sabit tutularak, 15, 20, 25, 30, 35 ve 40 kV yüksek gerilim darbesinde nitrülenen numunelerin aşınma davranışları Şekil 6.18'de görülmektedir. 25 ve 15 kV'ta nitrülenen numuneler en az aşınmayı gösterirlerken genellikle yüksek darbeleri gerilimin artmasıyla aşınma miktarının arttığı görülmektedir. 15 kV'ta işlem gören numunede, 30 m kayma mesafesine kadar olan aşınma gerçekleşmemiştir ve bu numune en uzun süre aşınmayan numunedir. Farklı yüksek darbeleri gerilimlerde

nitrürlenmiş numunelerde ortalama 20 m kayma mesafesine kadar aşınma oluşmamıştır ancak bu noktadan sonra, aşınma olayı nitrürlenmeyen numuneninkine benzer bir durum olarak, kayma mesafesinin artmasıyla aşınmaya miktarı artmıştır.



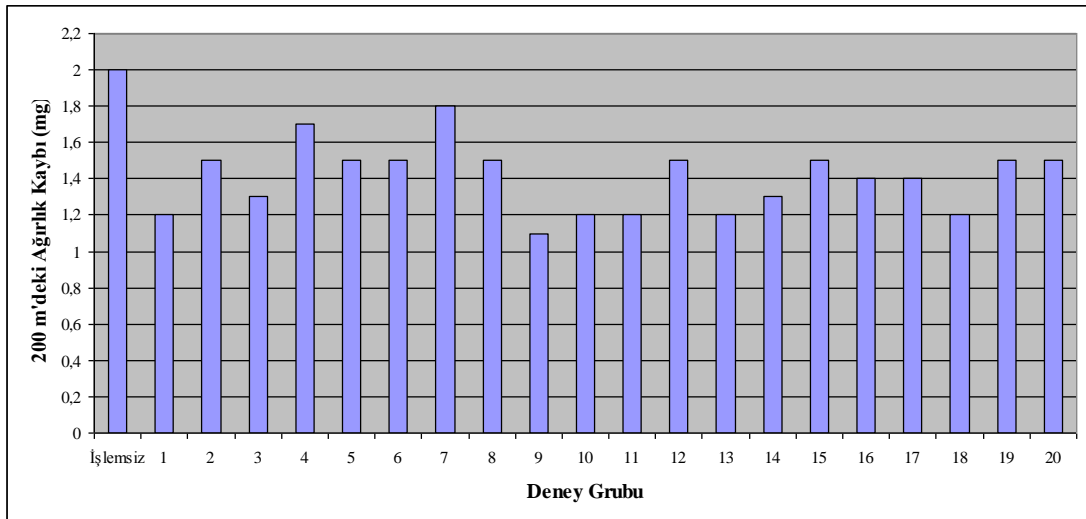
Şekil 6.18 PIII ile farklı darbeli yüksek gerilimlerde nitrürlenmiş Ti6Al4V alaşımlarının aşınma davranışları

PIII ile 60 dakikalık nitrüleme süresi, 600 Hz'lik frekans ve 30 kV'luk yüksek darbeli gerilim sabit tutularak, 20, 40, 50, 60, 80, 100 μ s darbe sürelerinde nitrürlenmiş numunelerin aşınma davranışları Şekil 6.19'da görülmektedir. Darbe süresinin 100 μ s'ye çıkarıldığı PIII işlemi ile nitrürlenmiş numunede, 11 numaralı deney grubundaki gibi 30 m kayma mesafesine kadar aşınma olmamıştır. Darbe süresinin değiştirildiği bu deney gruplarının aşınma davranışları genel olarak incelendiğinde darbe süresinin arttırılmasıyla numunelerde aşınma azalmıştır. Numunelerin ağırlıklarındaki azalma genellikle 20 m kayma mesafesinden sonra kayma mesafesi ile doğru orantılı şekilde artmıştır.



Şekil 6.19 PIII ile farklı darbe sürelerinde nitrürlenmiş Ti6Al4V alaşımlarının aşınma davranışları

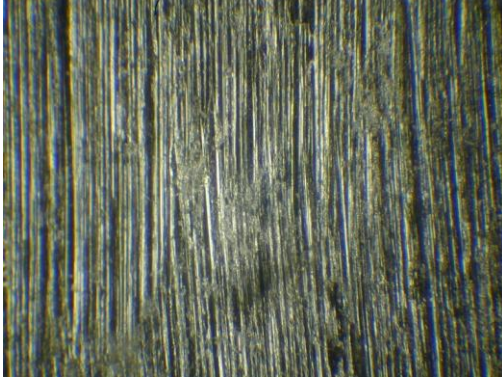
Şekil 6.20’de 200 m kayma mesafesinden sonra deney gruplarındaki numunelerin aşınmaya bağlı toplam ağırlık kayıpları, Tablo 6.1’de ise kayma mesafesine bağlı olarak numunelerin ağırlıklarındaki meydana gelen değişimler gösterilmiştir.



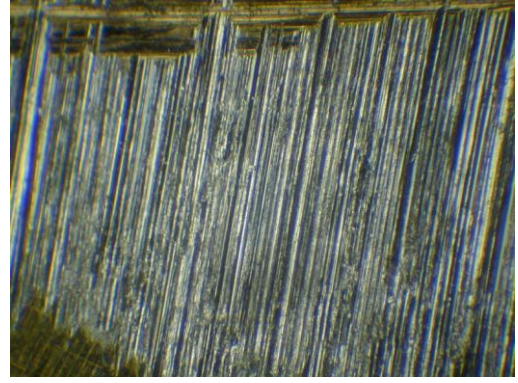
Şekil 6.20 PIII ile nitrürlenmiş Ti6Al4V alaşımlarının kayma mesafesine göre ortalama ağırlık kayıpları

Nitrürlenmiş numunelerin ve işlem görmemiş numunenin 200 m kayma mesafesinden sonraki aşınma yüzeylerinin stereo mikroskopta 45X büyütme ile çekilmiş resimleri Şekil 6.21’de gösterilmiştir. Numuneler aşınıp disk ile olan temas alanı arttıkça kopan partiküller abrazyon aşınmasına yol açıp aşınma hızını arttırmıştır. Yüzey alanı arttıkça kopan partiüllerin aşınma davranışına etkisi ile adezyon ve abrazyon aşınması ile daha karmaşık aşınma mekanizması ortaya çıkmıştır. Aşındırıcı diskin yüzey sertliği nitrülenmemiş numunenin yüzey sertliğinden daha fazla olduğu için zımparalama işlemine benzer izler oluşturmuştur.

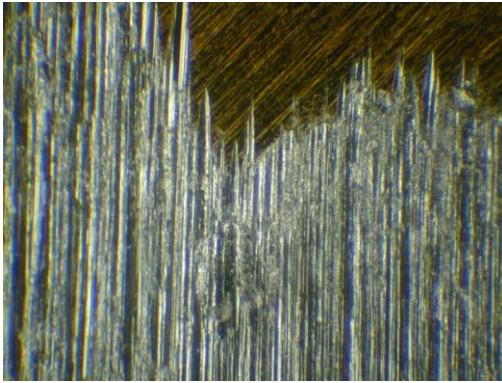
Yapılan aşınma deneyleri çizgisel temas başlangıç koşuluna dayandığı için bütün numunelerde belirgin bir aşınma hattı meydana gelmiştir. İşlem görmemiş numunenin aşınma yüzeyleri incelendiğinde şiddetli bir başlangıç aşınması, bunun bir sonucu olarak da metalik aşınma artıkları ve malzeme kaybı görülmüştür. İşlem görmemiş numunede kütle kaybı kayma mesafesi ile lineer olarak artmış, nitrürlenmiş numunelerde ise belirli bir kayma mesafesine kadar aşınmaya direnç sağlanmış ancak bu noktadan sonra nitrürlenmiş numunelerdeki kütle kaybı da kayma mesafesi ile lineer artmıştır. İşlem görmemiş numunenin aşınan yüzeyi incelendiğinde, numune yüzeyinde önemli miktarda plastik şekil değiştirme olduğu görülmektedir.



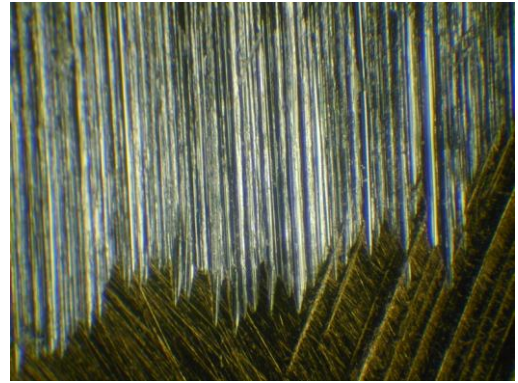
a)



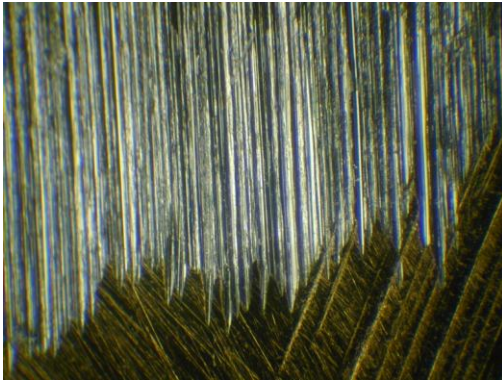
b)



c)



d)



e)



f)

Şekil 6.21 200 m kayma mesafesinden sonra numune yüzeyinde oluşan aşınma izleri a) İşlem görmemiş numunenin yüzeyinde oluşan aşınma izleri b) 3. deney grubuna ait numunenin yüzeyinde oluşan aşınma izleri c) 11. deney grubuna ait numunenin yüzeyinde oluşan aşınma izleri d) 12. deney grubuna ait numunenin yüzeyinde oluşan aşınma izleri e) 9. deney grubuna ait numunenin yüzeyinde oluşan aşınma izleri f) 10. deney grubuna ait numunenin yüzeyinde oluşan aşınma izleri

Tablo 6.1 Aşınma deneyi süresince kayma mesafesine bağlı olarak nitrülenmiş numunelerde ve işlem görmeyen numunede meydana gelen ağırlık kayıpları

		Ortalama Ağırlık Kaybı (mg)																			
		Deney Grubu																			
Kayma Mesafesi (m)	İşlemsiz	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
		5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0,1	0	0	0	0	0	0,1	0,2	0,2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0,2	0,1	0,1	0	0	0	0,1	0,2	0,2	0	0	0,1	0,1	0,1	0	0	0,1	0,1	0	0	0
20	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,3	0,3	0	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0	0,2	0
30	0,3	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,4	0,1	0,1	0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0
40	0,4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4	0,4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2
50	0,5	0,3	0,4	0,2	0,4	0,3	0,2	0,6	0,5	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,1	0,2	0,1	0,4	0,3
60	0,6	0,3	0,5	0,3	0,5	0,5	0,3	0,6	0,6	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,4	0,4	0,2	0,2	0,2	0,4	0,3
70	0,7	0,4	0,5	0,3	0,8	0,5	0,4	0,9	0,6	0,3	0,3	0,4	0,4	0,3	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	0,5	0,4
80	0,8	0,5	0,7	0,4	0,8	0,7	0,6	0,9	0,7	0,4	0,5	0,4	0,6	0,4	0,4	0,5	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4
90	0,9	0,6	0,8	0,5	1	0,8	0,6	1	0,7	0,5	0,5	0,5	0,6	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,6	0,5
100	1,1	0,6	0,9	0,6	1,2	0,9	0,8	1,1	1	0,5	0,6	0,6	0,7	0,5	0,5	0,6	0,5	0,5	0,5	0,7	0,6
120	1,2	0,7	1	0,7	1,2	1,1	0,9	1,1	1,1	0,6	0,7	0,8	0,9	0,6	0,7	0,8	0,7	0,7	0,7	1	0,8
140	1,5	0,8	1,1	0,9	1,4	1,1	1	1,3	1,3	0,6	0,7	0,8	1,1	0,7	0,7	1	0,8	0,9	0,8	1	1
160	1,7	1	1,3	0,9	1,4	1,3	1,2	1,5	1,4	0,9	0,9	0,9	1,2	0,8	0,9	1,2	0,9	1	0,8	1,2	1,2
180	1,8	1,1	1,4	1,2	1,6	1,4	1,2	1,6	1,5	1	1	0,9	1,2	1	1,1	1,3	1,1	1,2	1	1,4	1,3
200	2	1,2	1,5	1,3	1,7	1,5	1,5	1,8	1,5	1,1	1,2	1,2	1,4	1,2	1,3	1,5	1,4	1,4	1,2	1,5	1,5

BÖLÜM YEDİ

SONUÇLAR

7.1 Sonuçlar

Bu çalışmada implant malzeme olarak kullanılan Ti6Al4V titanyum alaşımı numunelerinin çeşitli plazma daldırma iyon implantasyonu parametreleri altında nitrürlenmesiyle değişen yüzey özellikleri incelenmiş ve değerlendirilmiştir. Böylece plazma nitrürlenme sonrasında değişen özellikler üzerinde PIII ile nitrürlenme parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. PIII sonunda seçilmiş numunelerin yüzeyinde gelişen tabakaların kalınlıkları, X-ışını difraksiyon analizleri, SEM analizleri ve aşınma davranışları incelenmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- PIII ile nitrürlenme işleminde numunenin değişen yüzey özellikleri üzerine sıcaklığın işlem süresinden daha etkili olduğu saptanmıştır. Tabaka oluşumu ve tabaka kalınlığının artması sıcaklığın artmasıyla artmıştır. İyonların numuneye çarparak bıraktıkları enerjinin bir kısmı numune ve bir kısmı plazma ortamının sıcaklığının artmasına sebep olur. Sıcaklığın en çok yükseldiği deney grubu 12. deney grubudur. SEM analizleri yapılan 12. ve 3. deney grubu incelenmiş, 12. deney grubunda tabaka kalınlığının aynı sürede nitrürlenmiş 3. deney grubundan çok daha kalın olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum sıcaklığın tabaka kalınlığını artırıcı yöndeki etkisini kanıtlamaktadır.

- Optik mikroskop resimlerinden PIII ile nitrürlenmiş Ti6Al4V alaşımında δ -TiN ve ϵ -Ti₂N tabakalarının sıcaklığın yükselmesiyle kalınlaştığı tespit edilmiştir. İşlem sıcaklığının 300 °C'ye çıktığı 12. deney grubuna ait mikroyapı resimleri bu durumu desteklemektedir. Bu deney grubunda maksimum tabaka kalınlıkları (1,1 μ m ϵ -Ti₂N, 0,3 μ m δ -TiN) elde edilmiştir.

- X-ışını difraksiyonu analizleri sonucunda PIII ile nitrürlenmiş Ti6Al4V alaşımının seçilen numunelerinde δ -TiN ve ϵ -Ti₂N tabakalarının elde edildiği gözlemlenmiştir. δ -TiN ve ϵ -Ti₂N tabakalarının kalınlıkları PIII ile nitrürlenme süresini ve sıcaklığın artışına bağlı olarak artış sergilemiştir. X-ışını difraksiyonu analizleri de

bu durumu doğrulamaktadır. Sıcaklığın 300 °C'ye ulaştığı 12. deney grubunda maksimum tabaka kalınlığı elde edilmiştir.

- PIII ile nitrürlenmiş Ti6Al4V alaşımının aşınma direnci, değiştirilen dört farklı parametreye göre değerlendirilmiştir. PIII ile nitrüleme süresi arttıkça aşınmaya olan direncin arttığı, 60, 75 ve 90 dakika nitrürlenmiş numunelerin 15 m kayma mesafesinden sonra aşınmaya başladığı tespit edilmiştir. Frekans değişiminin aşınmaya etkisi incelendiğinde, frekansın artmasıyla aşınma direncinin arttığı görülmüştür. Frekansın artmasıyla birlikte numuneye verilen enerji artacağı için tabaka oluşumu da kolaylaşacaktır. 200 ve 600 Hz'lik frekanslarda işlem gören numunelerde 15 m kayma mesafesine kadar aşınma gerçekleşmezken, frekans 1000 ve 1200 Hz'e çıkarıldığında aşınma başlangıcının 20 m kayma mesafesine çıktığı gözlemlenmiştir. Darbeli yüksek gerilimin aşınma direnci ise diğer parametrelere göre daha farklı bir durum sergilemiştir. Darbeli yüksek gerilim arttıkça aşınmaya karşı dayanım düşmüştür. 15 kV darbeli yüksek gerilimde gerçekleştirilen PIII işlemi ile elde edilen numunede 30 m kayma mesafesine kadar aşınma gerçekleşmemiştir. Darbeli gerilimin artırılmasıyla birlikte bu değer 15 m ve 10 m kayma mesafesine kadar düşmüştür. PIII işleminde darbe süresinin artırılması numunelerde aşınmayı azaltıcı yönde etki sağlamıştır. Enerji yüklü iyonların numuneye çarpma süreleri arttırıldığı ve dolayısıyla implantasyon işleminin arttırılmasıyla elde edilen numunelerin aşınma dirençlerinde artış gözlemlenmiştir. 40 µs'lik darbe süresiyle nitrürlenmiş numune 10 m kayma mesafesinde aşınmaya başlarken, 100 µs'lik darbe süresiyle nitrürlenmiş numune 30 m kayma mesafesine kadar aşınmamıştır.

- Plazma daldırma iyon implantasyonu ile nitrüleme işleminde tabaka oluşumunun, tabaka kalınlığının artırılmasının ve difüzyon olayının gerçekleşmesinin üzerine en büyük etkenin sıcaklık olduğu yapılan çalışmalar sonucunda gözlemlenmiştir. Sıcaklık, kullanılan sistemde enerji yüklü iyonların numuneye çarpmasıyla numuneye bıraktıkları enerji ile arttığı için ve kullanılan işlem gazının konvansiyonel nitrülemedekine oranla çok daha az olması nedeniyle, konvansiyonel nitrülemedeki kadar yüksek değerlere çıkmamıştır. Kullanılan sistemde sıcaklık, frekansın ve darbe süresinin birlikte artırılmasıyla arttırılabilmektedir. Ancak sıcaklığın artırılmasında asıl etken iyon akımının yüksek değere çıkartılmasıdır. İyon akımının yüksek olduğu, yüksek darbeli gerilime,

yüksek frekansa ve yüksek darbe süresine sahip bir PIII işleminde sıcaklık hızla yüksek değerlere çıkabilmektedir (darbeli yüksek gerilim arttıkça iyonların kinetik enerjileri, darbe süresi ve frekans arttıkça implantasyon miktarı artacağı için). Bu durum tabaka oluşumunu, tabaka kalınlığının artmasını ve difüzyon olayının gerçekleşmesini arttırıcı yönde rol oynamaktadır.

KAYNAKLAR

Anders, A. (2000). *Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition*. Lawrence Berkeley National Laboratory, A Wiley – Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc.

Askeland, D.R., (1994). *The science and engineering of materials*. VNR International, USA.

ASM Metals Handbook, (1990). *Stainless steels, tool materials and species-purpose metals titanium and titanium alloys* (9th ed.). Volume 3 Properties and Selection, 352

Bacci, T., Borgioli, F., Galvanetto, E., Galliano, F., Tesi, B., (2000). Wear resistance of Ti6Al4V alloy treated by means of glow discharge and furnace treatments. *Wear*, 240, 199–206

Bayça, S. U. ve Şahin S. (2004). Borlama. *Mühendis ve Makina*, 532, 51-59

Bell, T. (2000). Towards a universal surface engineering road map. *Surf. Eng.*, 16, 89-90

Bengisu, Ö. (1983). Vakum Mühendisliği. *DEU. Mühendislik Fak. Yayını*, İzmir

Brown, S.A., Lemons, J.E., (1996). Medical applications of titanium and its alloys. *ASTM STP 1272*, 96-116

- Brunette, D. M., Tengvall, P., Textor, M., Thomsen, P., (2001). Titanium in medicine. New York: *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*
- Budinski, K. G. and Budinski, M. K. (1999). *Engineering materials properties and selection* (6th ed.). Ohio: Prentice Hall Inc.
- Callister, W. D., (1997). *Materials Science and Engineering* (4th ed.). United States of America: John Wiley & Sons Inc., 13, 410-425
- Chen, K. C., Jaung, G. J., (1997). DC diode ion nitriding behavior of titanium and Ti6Al4V. *Thin Solid Films*, 303, 226 – 231
- Deligianni, D. D., Katsala, N., Ladas, S., Sotiropoulou, D., Amedee, J., Missirlis, Y. F., (2001). Effect of surface roughness of the titanium alloy Ti-6Al-4V on human bone marrow cell response and on protein adsorption. *Biomaterials*, 22 (11), 1241-1251
- Ensinger, W. (1998). Modification of mechanical and chemical surface properties of metals by plasma immersion ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 100-101, 341-352
- Epik, Ö., Epik, H., Sever, K., Karadeniz, S., (2004). İyon implantasyonu ile metal yüzeyi ıslahı. *II. Ulusal Parçacık Hızlandırıcıları ve Uygulamaları Kongresi*, Ankara.
- Esposito, M., Lausmaa, J., Hirsch, J. M. and Thomsen, P., (1999). Surface Analysis of Failed Oral Titanium Implants. *Journal of Biomed. Mater. Res.*, 48, 559–568

Gökdemir, Y., (2006). *Saf Titanyum ve Ti6Al4V Alaşımının Yüksek Sıcaklıkta Oksidasyon Davranışı*. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi

İçdem, C., (2007). *Saf titanyum ve Ti6Al4V, Ti6Al7Nb alaşımlarının akışkan yatak ortamında termal oksidasyonu*. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi

Kahraman, F. (2008). *Süperalaşımların nitrülendirilerek yüzey özelliklerinin incelenmesi*. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi

Kapczinska, M. P., Gil, C., Kinast, E. J. and Santos, C. A., (2003). Surface modification of titanium by plasma nitriding. *Materials Research*, 6, 265-271

Karadeniz, S. (2008). *Kaynak makinaları* (1. Baskı). İstanbul: Gedik Eğitim Vakfı

Karadeniz, S. (1990). *Plazma tekniği*. Ankara: TMMOB Makina Mühendisleri Odası Yayın No:137

Karakan, M. (1998). *Gaz karışımlarının iyon nitritasyon işlemi üzerine etkisinin incelenmesi*. Erzurum: Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi

Karakan, M., Alsaran, A., Çelik, A., Yetim, F. (2004). Plazma Nitrokarbürleme. *Makine Tek.* 84, 138-142

Koyuncu, E., (2008). *Titanyumun yüksek sıcaklıklarda iyonitürasyonda sertleştirilip yüzey özelliklerinin incelenmesi*. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi

Lakshmi, S. G., Arivuoli, D. and Ganguli, B., (2002). Surface modification and characterisation of Ti–Al–V alloys, *Materials Chemistry and Physics*, 76, 187–190

Leyens, C., Peters, M., (2003). Non-Aerospace applications of titanium and titanium alloys. *German Aerospace Center, Cologne, Germany*

Lim, Y. J., Oshida, Y., Andres, C. J., Barco, M. T., (2001). Surface characterizations of variously treated titanium materials. *Int J Oral Maxillofac Implants*; 16 (3): 333-342

Lowden, M. A. W., Hutchinson, W. B., (1975). Texture strengthening and strength differential in Ti6Al4V. *Metallurgical Transactions A.*, Vol.6A, 441-448

Lutjering, G., Williams, J. C., (2007). Titanium. Ed. B. Derby, *Springer Verlag Berlin Heidelberg*, 10, 399

Massaro, C., Rotolo, C., Riccardis, F. De, Milella, E., Napoli, A., Wieland, M., Textor, M., Spencer, N. D. ve Brunette, D. M. (2002). Comparative investigation of the surface properties of commercial titanium dental implants. Part 1: chemical composition. *Journal of Materials Science*, 13, 535–548

Mierdel, G., (1972). Was ist plasma. *VEB Verlag Technik, Berlin*

- Molinari, A., Straffelini, G., Tesi, B., Bacci, T., Pradelli, G., (1997). Effects of load and sliding speed on the tribological behaviour of Ti6Al4V plasma nitrided at different temperatures. *Wear*, 203204, 447-454
- Niinomi, M., (2008). Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications. *Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2, 167-174
- Park, J.B., Lakes, R.S., (1992). *Biomaterials An Introduction* (2nd ed.). Plenum Press, USA.
- Piattelli, A., Manzon, L., Scarano, A., Paolantonio, M., Piattelli, M., (1998). Histologic and histomorphometric analysis of the bone response to machined and sandblasted titanium implants: an experimental study in rabbits. *Int J Oral Maxillofac Implants*; 13 (6): 805-810
- Rinner, M., Volz, K., Ensinger, W., Assmann, W., Rauschenbach, B., (1998). Composition and microstructure of titanium nitride formed on Ti6Al4V by nitrogen plasma immersion ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 100-101, 366-371
- Saklakoğlu, İ. E., Saklakoğlu, N. (2004). Plazma ortamında iyon aşılama yöntemi, genel prensipleri ve uygulama alanları. *Mühendis ve Makina*, 528, 17-21
- Sever, K. (2003). *Demir dışı metal ve alaşımlarda iyonitirasyon ile sertleştirme ve sertleştirme sonucu oluşan malzeme özelliklerinin tesbiti*. İzmir: Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi

- Silva, M. M., Ueda, M., Pichon, L., Reuther, H., Lepienski, C. M., (2007). Surface modification of Ti6Al4V alloy by PIII at high temperatures: Effects of plasma potential. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 257, 722-726
- Smith, W.F., (1993). *Principles of Materials Science and Engineering* (2nd ed.). McGraw-Hill
- Sonoda, T., Watazu A., Katou K. and Asahina T., (2006). AES studies on the Ti/N compositionally gradient film deposited onto Ti6Al4V alloy by reactive DC sputtering. *Microsc., Microanal.*, 12, 356–361
- Sridhar, G., Kutumbarao, V.V., Sarma, D.S., (1987). The influence of heat treatment on the structure and properties of a near alfa titanium alloy. *Metallurgical Transactions A.*, Vol.18A, 877-891
- Sykaras N, Iacopino AM, Marker VA, Triplett RG, Woody RD (2000). Implant materials, designs, and surface topographies: their effect on osseointegration. A literature review. *Int J Oral Maxillofac Implants*; 15 (5): 675-690
- Thull, R., (2002). Physicochemical principles of tissue material interactions. *Biomol Eng*; 19 (2-6), 43-50
- Ueda, M., Silva, M. M., Otani, C., Reuther, H., Yatsuzuka, M., Lepienski, C. M., Berni, L. A., (2003). Improvement of tribological properties of Ti6Al4V by nitrogen plasma immersion ion implantation. *Surface and Coatings Technology*, 169-170, 408-410

Ueda, M. Silva, M. M., Lepienski, C. M., Soares Jr., P. C., Gonçalves, J. A. N. Reuther, H., (2007). High temperature plasma immersion ion implantation of Ti6Al4V. *Surface and Coatings Technology*, 201, 4953-4956

Watzek G., (1996). *Endosseous Implants: Scientific and Clinical Aspects*. Chicago: Quintessence Pub. Co. Inc

Yılbaş, B.S., Şahin, A. Z., Al-Garni, A. Z., Said, S. A. M., Ahmed, Z., Abdulaleem, B. J., Sami, M., (1996). Plazma nitriding of Ti6Al4V alloy to improve some tribological properties. *Surface and Coatings Technology*. 80, 287-292

Zhecheva, A., Shaa, W., Malinov, S., Long, A., (2005). Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods. *Surface & Coatings Technology*, 200, 2192–2207

Zhecheva, A., Malinov, S. VE Sha, W., (2006). Titanium alloys after surface gas nitriding. *Surface & Coatings Technology*, 201, 2467– 2474